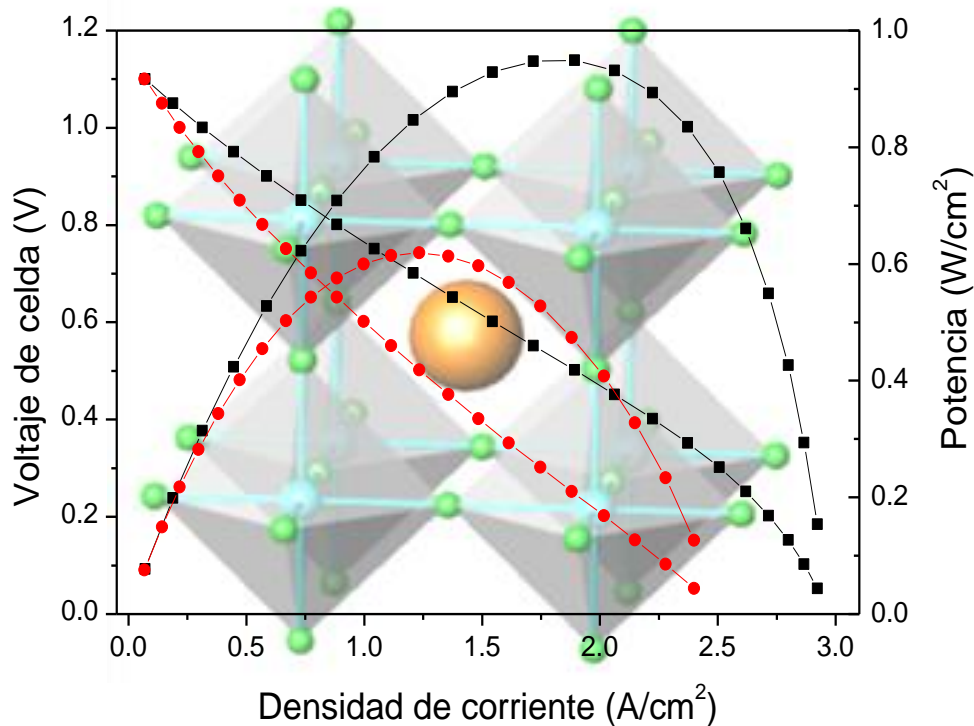


Nuevos materiales para conversión y almacenamiento de energía: un paso hacia la economía del hidrógeno



Rubén Martínez Coronado

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)

Madrid, 2012

Nuevos materiales para conversión y almacenamiento de energía: un paso hacia la economía del hidrógeno

Tesis doctoral presentada por

Rubén Martínez Coronado

para optar al grado de **Doctor en Ciencias Químicas**

por la Universidad Autónoma de Madrid

Programa de Doctorado en Energía y Combustibles para el Futuro

Directores

Dr. José Antonio Alonso Alonso

Dra. Ainara Agüero Garín

Tutora:

Pilar Ocón Esteban

Madrid, Junio de 2012

A mis padres y mi hermano

De todo corazón, gracias

Agradecimientos

He de decir que para mucha gente llegar al final de este largo camino se le ha podido hacer eterno; para mí ha sido todo un placer pero no habría sido posible sin el apoyo, la ayuda y la amistad de muchísima gente. Gracias a todos.

En primer lugar, quiero agradecer este trabajo a mis directores de Tesis: José Antonio Alonso y Ainara Aguadero. Gracias por todo vuestro apoyo, por vuestras enseñanzas, por haber estado dispuestos a ayudarme siempre y por la confianza que habéis depositado en mí durante estos años.

A mi tutora Pilar Ocón, por haber estado siempre dispuesta a ayudar en lo que hiciera falta.

Quiero dar las gracias a todo el grupo de laboratorio: José Antonio, María Jesús, Ainara, María, Javi, Pau, Vanessa, Loreto, Betzabe, Cristina y Horacio, por la suerte que he tenido (y espero tener) de poder trabajar con una “familia” tan maravillosa como vosotros, que me habéis hecho disfrutar durante estos magníficos años; así es muy fácil trabajar. A J. Antonio por ser el gurú de esta tesis, gracias por brindarme tu experiencia y sabiduría, por tu humildad, tu gran afecto y tu alegría. A M. Jesús por ser como eres, por tu cariño y gran apoyo, y por todos los buenos consejos que me has dado. A Ainara por ser un punto clave en esta tesis, gracias por tu enorme ayuda, por tus magníficas enseñanzas y por ser una fenómeno. A María por ser la iniciadora de este camino y a la que siempre estaré agradecida; por animarme a entrar en este magnífico grupo. A Javi porque, “lo que ha unido un laboratorio no lo separa nadie”. Y a Pau, mi supercompi, por estar siempre.

A María Teresa Fernández, por su gran ayuda durante las medidas de difracción de neutrones realizadas en Grenoble. Al grupo de magnetismo, en especial a Ana Espinosa, por todas las medidas realizadas. Y a Enrique Rodríguez por las medidas de SEM del SIDI.

A todo el personal del ICM: administración, seguridad, limpieza, electrónica, biblioteca, taller.

A mis amigos de toda la vida, Popi, Pau, Rafa, Guille, etc. por vuestra amistad, confianza y el por creer en mí desde que nos conocemos; gracias a vosotros estoy aquí. Dedicar esta tesis a Polis, siempre estarás en mi corazón. Gracias por mostrarme otra forma de ver la vida, jamás te olvidare.

A los que empezaron como compañeros de trabajo y se han convertido en grandes amigos: Ainara, Ana, Javi, María, Eva, Mariano, Marisa, Kike, Iñigo, etc. Gracias por hacerme crecer como persona y por todo lo me habéis enseñado durante estos años; por estar ahí para ayudarme siempre. A mis compañeros de despacho, Kike, Chus, Mariano, Carlos, Virginia, Jorge y Noel por aguantar mis locuras durante estos años.

A la gente de psicología que me ha alimentado durante estos años y como se dice, el roce hace el cariño.

A mis amigos del máster (Ale, Marta, Juanma,...) por vuestro apoyo desde el principio de este trabajo. Al gran Lemus, gracias Jesús por todos los grandes y divertidos momentos que me has brindado desde que te conozco. Eres un fenómeno, no cambies nunca “*primo*” (solo de equipo).

A mis compadres de los bares “La Cañita” (demasiados nombres, en la definitiva estareis) y “Bermejo”, con los que he vivido grandes historias, alegrías y momentos emocionantes. Gracias por todo vuestro animo, y haberme recibido en el grupo como uno más. A los equipos de futbol donde he jugado y tanto he disfrutado (“Porremon siempre en el corazón”). A los “*Trompas de Elite*”, por aceptarme como cabo trompita, por hacerme disfrutar y cuidar de mi.

A toda la gente que se me olvida, pero ellos y ellas saben que están dentro de este trabajo, y que han estado presentes durante estos años y que harían interminable la lista de agradecimientos

A mis putines, Javi, Kike y Mariano, que han sido una fuente de inspiración y aprendizaje durante estos años; que habría sido de mi sin vosotros estos 4 años. A mis “*brothers*” Charly y Rober, que me han cuidado como un hermano pequeño, que han confiado en mí y me han apoyado para todo. A Popi por estar siempre a mi lado, por ser mi Burton Guster particular. Eres muy grande Pops.

Agradecer este trabajo a lo más importante que tengo, mi familia, a mis tíos, Agus, Mari, Ana y Javi y a mi prima Gala; por todo vuestro cariño y afecto durante toda mi vida, por vuestra inspiracion y por poder contar con vosotros siempre.

En especial, dedicar este Tesis a mi hermano Héctor (“Darantula”), por tu ayuda en los momentos buenos pero sobre todo en los malos, por confiar en mí y apoyarme en cualquier circunstancia. Gracias “*bro*”, tu sí que vales y sé que llegarás muy muy lejos.

Y por último, agradecer mi vida, este trabajo y todo lo que soy a mis padres, Alberto y Paqui. Gracias por ser como sois, por todo vuestro apoyo, por vuestro amor y confianza, por vuestra educación, me siento orgulloso de ser vuestro hijo. Llegar hasta aquí solo ha sido posible gracias a vosotros. De todo corazón, gracias; os quiero.

ÍNDICE:

Capítulo I. Introducción

| | |
|--|----|
| I.1. Demanda energética actual..... | 3 |
| I.2. Pilas de combustibles..... | 7 |
| I.2.1. Historia de las pilas de combustibles | 7 |
| I.2.2. Funcionamiento, características y aplicaciones | 8 |
| I.2.3. Tipos de pilas de combustibles..... | 13 |
| I.3. Pilas de combustibles de óxido sólido (SOFC) | 15 |
| I.3.1. Historia de las SOFC..... | 15 |
| I.3.2. Funcionamiento, y problemática..... | 17 |
| I.3.3. Constituyentes de una SOFC..... | 21 |
| I.3.4. Configuración en pilas de combustible de óxido sólido | 25 |
| I.4. Estructura cristalina de los materiales de electrodo | 28 |
| I.4.1. Perovskitas ABO_3 | 28 |
| I.4.1.1. Distorsiones de la perovskita ideal | 29 |
| I.4.1.1.1. Clasificación de las perovskitas según las distorsiones | 30 |
| I.4.1.1.2. Notación de Glazer..... | 31 |
| I.4.1.2. Orden catiónico..... | 33 |
| I.4.1.2.1. Perovskitas con orden 1:1 en la subred B | 34 |
| I.4.2. Pirocloros ABO_3 | 34 |
| I.4.2.1. Estructura cristalográfica..... | 35 |
| I.4.2.2. Descripción de la estructura pirocloro..... | 36 |
| I.5. Estado actual de las SOFC y motivación..... | 37 |
| I.6. Economía del hidrógeno | 42 |
| I.6.1. Características del hidrógeno | 44 |
| I.6.2. Usos potenciales del hidrógeno..... | 46 |
| I.7. Producción de hidrógeno..... | 46 |
| I.8. Almacenamiento de hidrógeno | 49 |
| I.8.1. Almacenamiento de hidrógeno presurizado | 51 |
| I.8.2. Almacenamiento de hidrógeno licuado | 52 |
| I.8.3. Almacenamiento de hidrógeno por absorción | 53 |
| I.8.3.1. Combinación química. Hidruros metálicos | 53 |
| I.8.3.2. Adsorción en sólidos porosos (Nanotubos de carbono)..... | 55 |
| I.8.4. Otros medios..... | 56 |
| I.9. Consecuencias sociales y económicas del hidrógeno | 57 |
| I.10. Estado actual de los hidruros metálicos y motivación | 58 |

Capítulo II. Métodos experimentales

| | |
|---|----|
| II.1. Preparación de las muestras | 69 |
|---|----|

| | |
|--|-----|
| II.1.1. Ruta citrato-nitrato | 70 |
| II.1.2. Hornos y atmósferas de reacción..... | 72 |
| II.1.3. Tratamiento a alta presión de oxígeno..... | 73 |
| II.1.4. Síntesis bajo presión | 74 |
| II.1.5. Molino planetario de bolas | 76 |
| II.2. Caracterización estructural..... | 77 |
| II.2.1. Difracción de rayos x..... | 78 |
| II.2.2. Difracción de neutrones en polvo..... | 80 |
| II.2.3. Método de perfiles de Rietveld | 89 |
| II.3. Análisis térmicos..... | 94 |
| II.3.1. Análisis termogravimétrico | 95 |
| II.3.2. Análisis térmico diferencial..... | 96 |
| II.3.3. Calorimetría diferencial de barrido | 96 |
| II.4. Propiedades magnéticas | 97 |
| II.4.1. Medidas magnéticas (SQUID)..... | 97 |
| II.5. Análisis dilatométrico | 100 |
| II.5.1. Coeficiente de expansión térmica | 101 |
| II.6. Análisis morfológico..... | 102 |
| II.6.1. Microscopia electrónica de barrido | 102 |
| II.7. Medidas de las propiedades de transporte | 104 |
| II.7.1. Conductividad eléctrica: método de las 4 puntas..... | 104 |
| II.8. Preparación de las monoceldas de óxido sólido, soportadas sobre electrolito | 106 |
| Capítulo III: Materiales para SOFC. Nuevos ánodos y cátodos. | |
| III.1. Introducción | 115 |
| III.2. Desarrollo de nuevos ánodos: motivación | 115 |
| III.2.2. $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0.1, 0.2$ y 0.3) | 117 |
| III.2.2.1. Síntesis de los materiales | 117 |
| III.2.2.2. Estructura cristalográfica | 117 |
| III.2.2.3. Análisis térmico | 124 |
| III.2.2.4. Coeficiente de expansión térmica | 125 |
| III.2.2.5. Compatibilidad química | 127 |
| III.2.2.6. Conductividad eléctrica | 127 |
| III.2.2.7. Medidas de monocelda | 128 |
| III.2.2.8. Microscopia electrónica de barrido | 131 |
| III.2.2.9. Conclusiones | 132 |
| III.2.3. $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0.1$ y 0.2) | 133 |
| III.2.3.1. Síntesis de los materiales | 133 |
| III.2.3.2. Estructura cristalográfica | 134 |
| III.2.3.3. Análisis térmico | 137 |

| | |
|--|-----|
| III.2.3.4. Coeficiente de expansión térmica | 139 |
| III.2.3.5. Compatibilidad química | 140 |
| III.2.3.6. Conductividad eléctrica | 141 |
| III.2.3.7. Medidas de monocelda | 142 |
| III.2.2.8. Microscopia electrónica de barrido | 143 |
| III.2.2.9. Conclusiones | 144 |
| III.3. Desarrollo de nuevos cátodos: motivación | 145 |
| III.3.1. Pirocloros R_2MnRuO_7 (R= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y)..... | 146 |
| III.3.1.1. Síntesis de los materiales | 146 |
| III.3.1.2. Caracterización estructural..... | 147 |
| III.3.1.3. Análisis dilatométrico | 156 |
| III.3.1.4. Compatibilidad química | 156 |
| III.3.1.5. Conductividad eléctrica | 157 |
| III.3.1.6. Medidas de monocelda | 159 |
| III.3.1.7. Microscopia electrónica de barrido | 161 |
| III.3.1.8. Conclusiones | 162 |
| Capítulo III: Materiales para SOFC. Nuevos ánodos y cátodos. | |
| IV.1. Electrodo simétrico | 169 |
| IV.2. Perovskita de $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ | 169 |
| IV.2.1 Motivación | 169 |
| IV.2.2. Síntesis de los materiales | 171 |
| IV.2.3. Estructura cristalográfica..... | 171 |
| IV.2.4. Análisis térmico | 177 |
| IV.2.5. Coeficiente de expansión térmica..... | 178 |
| IV.2.6. Conductividad eléctrica | 179 |
| IV.2.7. Compatibilidad química | 181 |
| IV.2.8. Medidas de monocelda | 182 |
| IV.2.9. Conclusiones | 183 |
| IV.3. Perovskita de $La_{0.5}Sr_{0.5}M_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ (M= Mn y Fe) | 184 |
| IV.3.1 Motivación | 184 |
| IV.3.2. Síntesis de los materiales | 185 |
| IV.3.3. Estructura cristalográfica..... | 185 |
| IV.3.4. Análisis térmico | 193 |
| IV.3.5. Medidas de expansión térmica | 194 |
| IV.3.6. Medidas de conductividad eléctrica | 195 |
| IV.3.9. Conclusiones | 196 |
| IV.4. Perovskita de $La_2ZnMnO_{6-\delta}$ | 197 |
| IV.4.1 Motivación | 197 |
| IV.4.2. Síntesis de los materiales | 198 |

| | |
|--|-----|
| IV.4.3. Caracterización cristalográfica..... | 199 |
| IV.4.4. Análisis térmico | 199 |
| IV.4.5. Caracterización estructural | 201 |
| IV.4.6. Propiedades magnéticas | 206 |
| IV.4.7. Medidas de expansión térmica | 209 |
| IV.4.8. Conductividad eléctrica | 210 |
| IV.4.9. Medidas de monocelda | 211 |
| IV.4.10. Conclusiones | 212 |

Capítulo V: Materiales para el almacenamiento de hidrógeno.

| | |
|--|-----|
| V.1. Introducción. El hidrógeno como vector energético | 219 |
| V.1.1. Hidruros metálicos | 219 |
| V.2. Hidruro de Mg_2NiH_4 | 220 |
| V.2.1. Motivación..... | 220 |
| V.2.2. Síntesis de los materiales | 221 |
| V.2.3. Caracterización química y morfológica | 222 |
| V.2.4. Caracterización estructural..... | 224 |
| V.2.5. Análisis térmico | 226 |
| V.2.6. Microscopia electrónica de barrido | 229 |
| V.2.7. Discusión | 230 |
| V.2.8. Conclusiones | 231 |
| V.3. Hidruro de Mg_2NiH_4 | 232 |
| V.3.1. Motivación..... | 232 |
| V.3.2. Síntesis de los materiales | 232 |
| V.3.3. Estructura cristalina | 233 |
| V.3.4. Conclusiones | 238 |
| V.4. Hidruros de $Na_{1-x}Li_xMgH_3$ ($x= 0, 0.25$ y 0.50) | 239 |
| V.4.1. Motivación..... | 239 |
| V.4.2. Síntesis de los materiales | 241 |
| V.4.3. Estructura cristalina | 241 |
| V.4.4. Análisis térmico | 248 |
| V.4.5. Conclusiones | 251 |

Capítulo VI: Transiciones de fase y propiedades magnéticas.

| | |
|---|-----|
| VI.1. Transición de fase a baja temperatura de la perovskita $SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ | 259 |
| VI.1.1. Motivación | 259 |
| VI.1.2. Síntesis de los materiales | 260 |
| VI.1.3. Caracterización cristalina | 260 |
| VI.1.4. Análisis térmico..... | 267 |
| VI.1.5. Propiedades magnéticas..... | 268 |
| VI.1.6. Conclusiones..... | 270 |

| | |
|---|-----|
| VI.2. Propiedades magnéticas de los pirocloros R_2MnRuO_7 (R= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y) | 271 |
| VI.2.1. Motivación | 271 |
| VI.2.2. Síntesis de los materiales | 274 |
| VI.2.3. Estructura cristalográfica | 274 |
| VI.2.4. Propiedades magnéticas..... | 277 |
| VI.2.5. Determinación de la estructura magnética | 279 |
| VI.2.6. Discusión | 283 |
| VI.2.7. Conclusiones..... | 288 |
| Capítulo VII: Conclusiones | |
| VII.1. Conclusiones | 293 |
| Publicaciones y participaciones en congresos | |

Capítulo I. Introducción

INTRODUCCIÓN

I.1. Demanda energética actual

A lo largo de la Historia, el ser humano ha ido incrementando progresivamente su necesidad de energía (Figura I.1). La historia del hombre es la historia de la búsqueda permanente de fuentes de energía y de sus formas de aprovechamiento. En su devenir la humanidad ha ido generando distintos modelos energéticos (preagrícola, agrícola, agrícola avanzado, preindustrial, industrial e industrial avanzado) que tienen un denominador común, ya que están condicionados por las fuentes de energía y su aprovechamiento. Siempre que se pasó de un modelo a otro se ha registrado un incremento del consumo de energía per cápita así como de su consumo global. Lo que en un principio se limitaba al uso de la fuerza humana y los animales de carga, dio paso al uso de determinadas energías renovables como la energía hidráulica aprovechada en saltos de agua (norias), y la energía eólica aprovechada en molinos y barcos. El aprovechamiento de esas energías se ha ido desarrollando gracias al ingenio humano, hasta la llegada de la revolución que implicó la máquina de vapor, con el gran desarrollo de la industria y el modelo de sociedad que supuso.

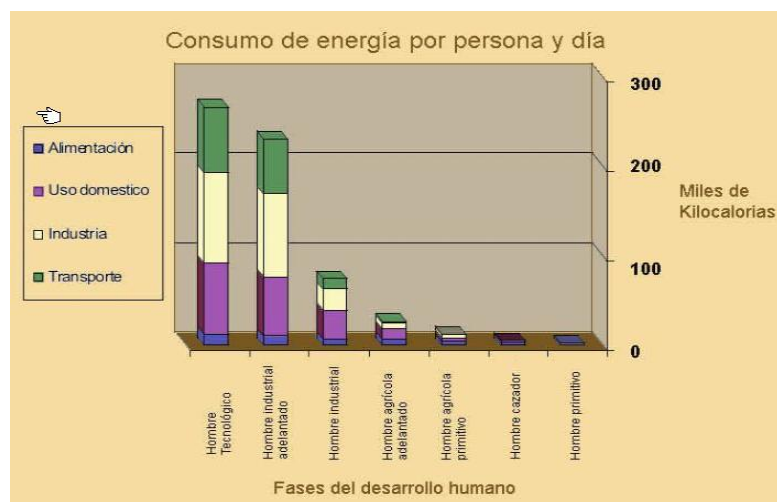


Figura I.1. Evolución de las necesidades energéticas a lo largo del desarrollo humano.

Actualmente la mayoría de los sistemas energéticos giran en torno al uso de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) y nucleares (uranio enriquecido) lo que ha provocado una excesiva dependencia de los mismos. Se debe tomar como planteamiento el hecho de que las reservas de combustible son finitas, y en un plazo no

muy lejano se acabarían agotando. Las estimaciones más optimistas hablan de un par de décadas más de petróleo^[1], mientras que las menos optimistas consideraban ya en los años 40 que, probablemente, en los primeros años del nuevo milenio alcanzaríamos el pico de producción^[2] confirmándose esta predicción en la actualidad (Figura I.2). Por otro lado, el uso de los combustibles fósiles como fuente primaria de energía da lugar durante su combustión a la generación de elevadas cantidades de gases (monóxido y dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, etc.) que producen el denominado efecto invernadero, lo que conlleva a un aumento de la temperatura de la Tierra, provocando cambios importantes en el clima. Además, los combustibles fósiles están relacionados no sólo con el calentamiento global, sino también con problemas medioambientales como la contaminación atmosférica, lluvia ácida, agotamiento del ozono, destrucción de bosques etc.. Todas estas razones han llevado a la sociedad a buscar sustitutos a los combustibles fósiles.

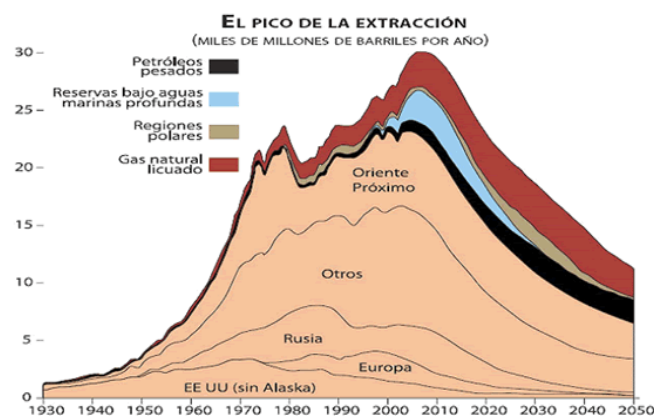


Figura I.2. Gráfico de la producción mundial de petróleo según la Asociación para el Estudio del Cenit del petróleo (ASPO)

La Unión Europea (UE) consciente de los problemas relacionados con la escasez de recursos, aprobó en 1997 el compromiso de cumplir el Protocolo de Kyoto^[3], cuyo acuerdo internacional tiene por objetivo reducir, entre 2008-2012, las emisiones de los gases contaminantes causantes del calentamiento global. Asimismo, se promovió la generación de un desarrollo sostenible, mediante el uso de energías no convencionales que disminuyan el calentamiento global. En 2009, se celebró la XV Conferencia Internacional sobre el cambio climático en Copenhague (Dinamarca)^[3], con el fin de

preparar futuros objetivos para reemplazar los del protocolo de Kyoto, que termina en 2012. Para ello se propuso la Estrategia 20-20-20 que implica que para el 2020 los países miembros de la UE se comprometen a reducir la emisión de gases de efecto invernadero en un 20%, ahorrar un 20% en el consumo energético mediante procesos más eficientes y promover un 20% las energías renovables. El objetivo principal es reducir el cambio climático antropogénico cuya base es el efecto invernadero, ya que se prevé según el Departamento de Energía de EE.UU (DoE), que la temperatura media de la superficie del planeta aumente entre 1.4 y 5.8 °C entre 1990 y 2100^[4,5] (Figura I.3)

España, consciente de la necesidad de fomentar el desarrollo de las energías renovables y cumplir los objetivos impuestos, aprobó el Plan de Acción Nacional de Energías Renovables de España (PANER)^[6] 2011-2020, que fija como objetivos generales conseguir una cuota del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la U.E. y una cuota del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte para el año 2020. Estas actuaciones intentan promover un sistema energético diversificado y sostenible potenciando fuentes de energías autóctonas y prescindiendo en lo posible de la dependencia de importación de las fuentes convencionales.

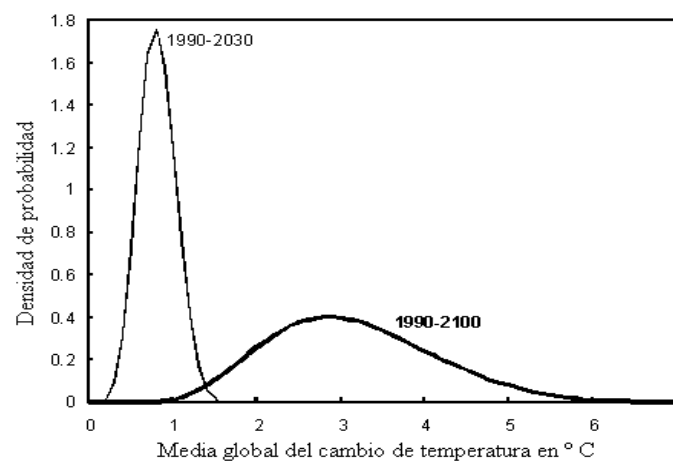


Figura I.3. Gráfico del aumento de temperatura media en la superficie del planeta según el Departamento de Energía de EE.UU

Una vez expuestos los diversos problemas, es lógico pensar que uno de los mayores desafíos a los que se debe enfrentar la sociedad durante este nuevo siglo será proporcionar un acceso universal a la energía, consiguiendo de esta manera, un mundo

seguro, limpio y sostenible. Estas consideraciones sugieren que para la creación de un futuro energético sostenible para la humanidad durante las próximas décadas, será necesario:

- Emplear tecnologías mejoradas para el aprovechamiento de los combustibles fósiles y nucleares, creando un menor impacto medioambiental y social.
- Desarrollar y desplegar fuentes de energías renovables a una escala más amplia.
- Realizar mejoras importantes en la eficiencia de la conversión de la energía, así como en su distribución.

La crisis en el sistema energético actual y la concienciación medioambiental de la sociedad, han provocado un estímulo del desarrollo y despliegue de las fuentes de energía renovables, en sus diversas formas, creándose nuevos “movimientos verdes”. Las energías renovables serán la clave en los sistemas energéticos del futuro debido a que se basan en flujos energéticos repuestos mediante procesos naturales, sin el peligro de agotamiento que afecta a los combustibles fósiles. Algunas de estas energías renovables son la eólica, solar, geotérmica o la mareomotriz (mareas y olas) entre otras. Por otro lado, el uso del hidrógeno como vector energético (almacenador y transmisor de energía) es uno de los objetivos fundamentales para evitar el uso indiscriminado de combustible fósiles combustible, pues la combustión del hidrógeno es limpia y eficiente con cero emisiones contaminantes. La combinación de energías primarias renovables empleadas para la producción del hidrógeno, que sería posteriormente utilizado como combustible limpio allá donde se requiera, es una de las estrategias más interesantes para el desarrollo de una sociedad energéticamente sostenible respetuosa con el medioambiente.

En este ámbito, las pilas de combustible resultan sumamente interesantes como sistemas de conversión de energía, ya que parecen ser una de las soluciones más eficientes y respetuosas frente a los problemas ambientales mencionados^[7]. Son dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica (corriente continua). Una de las principales ventajas es que esta conversión energética no está sujeta a las limitaciones del ciclo de Carnot^[8] por lo que las pilas de combustible presentan mayor eficiencia que los dispositivos convencionales de combustión (motores de explosión, turbinas etc.).

En las últimas décadas la investigación en pilas de combustible que operan a alta temperatura ofrece perspectivas muy atractivas para la generación de electricidad en centrales de gran potencia. Recientemente, ha surgido un interés creciente por las aplicaciones de las pilas de combustible para propulsión, principalmente, en el sector urbano^[9]. Las normativas de reducción de emisión de contaminantes cada vez más estrictas que vienen entrando en vigor para las grandes ciudades, orientan el desarrollo de los automóviles hacia vehículos de propulsión eléctrica que presentan emisión nula o casi nula.

I.2. Pilas de combustible

I.2.1. Historia de las pilas de combustible.

En 1839, el jurista Sir William Robert Grove, desarrolló la primera pila de combustible^[10], a pesar de que fue C.F. Schonbein^[11] quien descubrió los efectos de la “electrólisis inversa” un año antes. Grove demostró la posibilidad de generar corriente eléctrica a partir de la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno a temperatura ambiente que consistió en unir cuatro celdas electroquímicas en serie, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con H_2 y otro con O_2 , separados por un electrolito líquido (ácido sulfúrico). Comprobó que la reacción de hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica (Figura I.4).

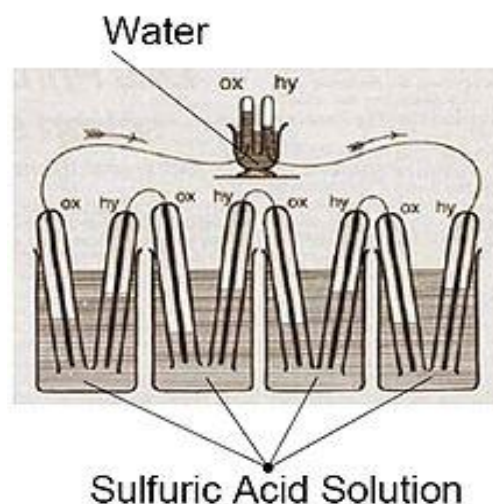


Figura I.4. Representación de la pila de combustible diseñada por W.R. Grove en 1839^[12].

Durante cierto tiempo las pilas quedaron en el olvido, debido a su difícil optimización (fabricación, rendimiento, fiabilidad, etc.), pero fue durante la década de los 40 cuando el ingeniero F.T. Bacon, retomó el estudio de las pilas de combustible y desarrolló el primer modelo de celda hidrógeno-oxígeno en Cambridge. En 1959, Bacon fabricó una pila de combustible de 5 kW que era capaz de accionar una máquina de soldadura. El interés práctico en las pilas no apareció hasta los años 60 y 70, cuando el programa espacial de la N.A.S.A. decidió emplearlas en los proyectos aeroespaciales GEMINI y APOLO para la producción de electricidad, calor y agua potable. Para el proyecto APOLO se utilizaron pilas de combustible alcalinas, mientras que las pilas de polímero sólido (desarrolladas por General Electric) se usaron para el proyecto GEMINI.

A pesar de su éxito en los programas espaciales, estos sistemas se limitaron a aplicaciones donde el coste no era un problema. No fue hasta finales de los años 80 (obteniendo una mayor eficiencia global aprovechando el calor generado) y principios de los 90 (fuerte desarrollo de las pilas de carbonatos fundido y de óxido sólido) cuando las pilas de combustible se convirtieron en una opción real para usos más amplios. Varias innovaciones, como catalizadores con menos platino y electrodos de película fina, disminuyeron su coste, haciendo que el desarrollo de algunos sistemas comenzara a ser realista.

Aunque en la actualidad se encuentran bajo desarrollo y resultan costosas, durante los últimos años las pilas de combustible han experimentado fuertes caídas de precio e importantes mejoras en su rendimiento, tendencias que conducen a pensar que pueden llegar a ser tecnologías prometedoras y competitivas para un futuro en el que se puedan fabricar a gran escala sustituyendo los sistemas convencionales de producción de electricidad. Echando la vista atrás, ha pasado más de un siglo y medio desde el invento de Grove y la pila de combustible parece despegar como una alternativa real al crudo y a las tecnologías basadas en la combustión, para convertir la energía existente en los combustibles en electricidad y calor útil.

I.2.2. Funcionamiento, características y aplicaciones.

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de reacción directamente en energía eléctrica. La diferencia principal con las baterías recargables convencionales (Pb-ácido, Ni-Cd, Ni-MH, ión-Li,...) es que éstas

son acumuladores de energía que depende de la cantidad de reactivos químicos almacenados en ellas, dejando de producir energía cuando se consumen dichos reactivos, es decir, cuando se “descargan”. En cambio, las pilas de combustible son dispositivos que teóricamente tienen la capacidad de producir energía eléctrica de forma indefinida mientras se suministra combustible y oxidante a los electrodos; sólo la degradación o el mal funcionamiento de los componentes limitan la vida de operación práctica. En esencia se combinan oxígeno e hidrógeno para formar agua con producción de energía eléctrica y calor; se trata por tanto, de una reacción limpia. Además de hidrógeno puro pueden emplearse como combustibles otras fuentes como gasolina, gases licuados del petróleo, metanol, etanol, etc., que tan solo precisarían de un tratamiento adecuado (reformado, purificación) para adaptarlos a los diferentes tipos de pilas de combustible.

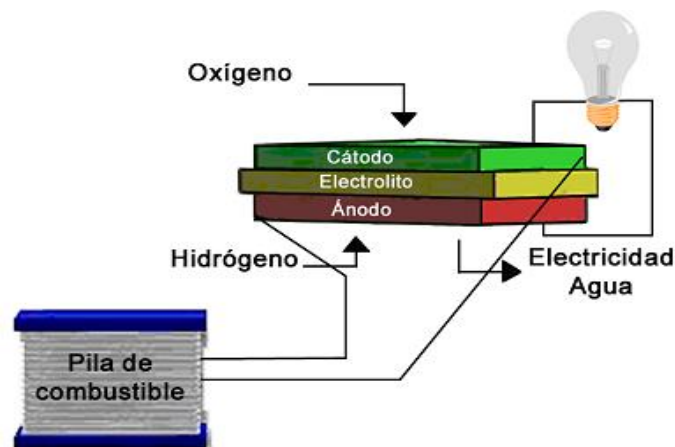


Figura I.5. Representación de una celda de combustible.

La unidad básica de una pila de combustible se denomina “celda” que está formada por dos electrodos porosos en las caras opuestas de una lamina de electrolito (Figura I.5). El hidrógeno penetra por el electrodo negativo (ánodo) donde se oxida, para dar lugar a H^+ y electrones. El oxígeno procedente del aire penetra por el electrodo opuesto (cátodo) y se reduce dando lugar a los iones O^{2-} . El electrolito, conducirá entonces los iones generados (H^+ o O^{2-} en función del tipo de pila) al electrodo opuesto donde se combinará dando lugar a la formación de agua. Los electrones generados circularán por el circuito externo produciendo corriente eléctrica.

Una sola de estas celdas produce un diferencia de potencial de aproximadamente un voltio en circuito abierto, por lo que para producir voltajes más elevados se recurre a la disposición en serie de celdas formando un *stack* o apilamiento, que le da el nombre a la “pila” de combustible (Figura I.6).



Figura I.6. *Stack* de celdas de combustible que forman una pila de combustible.

Algunas de las características que hacen a las pilas de combustible competitivamente más ventajosas frente a otros métodos de obtención de electricidad son fundamentalmente^[13]:

- *Impacto medioambiental bajo*: bajísima emisión de gases contaminantes, como óxidos de carbono y nitrógeno, con respecto a otros conversores debido a la ausencia de combustión a alta temperatura. Incluso, la captura de CO_2 es más sencilla cuando no se alimentan con H_2 .
- *Carácter modular/Deslocalización*: están disponibles en módulos independientes (celdas) que pueden ser apilados generando *stacks* de diferentes tamaños y potencias, en función de las necesidades requeridas. Esto permite una producción automatizada, lo que da lugar a una construcción más sencilla, rápida y de menor coste, permitiendo su ubicación en localizaciones cercanas al punto de consumo, eliminando pérdidas en las líneas por transporte a largas distancias.
- *Flexibilidad de operación*: presentan un carácter dual, en cuanto al combustible utilizado y al rango de aplicación. Respecto al combustible utilizado (gas natural, biogás, metano, metanol, ...) la restricción solo vendrá dada por el tipo de pila de combustible. En lo que se refiere al rango de aplicación, el carácter modular de las pilas

de combustible permite obtener gran variedad de potencias para diversos usos tanto estacionarios como móviles.

- *Rendimiento elevado/Eficiencia:* al no estar sujetas al ciclo de Carnot, son más eficientes que cualquier sistema convencional de generación de energía. Sus rendimientos de conversión de energía eléctrica son próximos al 50% pero si tenemos en cuenta la energía térmica que generan, podemos encontrar rendimientos totales cercanos a 80%^[14]. La eficiencia de las pilas depende poco del tamaño del sistema, lo que permite además de usos en diferentes rangos energéticos, el diseño de sistemas de pilas de combustible modulares. Además, pueden operar a media carga manteniendo usos óptimos del combustible.

- *Cogeneración:* producen energía eléctrica a la vez que calor y vapor de agua aprovechables, que aumentan el rendimiento global del sistema.

- *Fiabilidad:* la ausencia de partes móviles (salvo por bombas de alimentación o evacuación de gases) en estos sistemas aumenta su fiabilidad (menos averías); además son sistemas silenciosos.

- *Compatibles con renovables:* si los sistemas renovables son añadidos a un sistema existente de pilas de combustible o viceversa, la combinación es natural y fácil.

Las pilas de combustible presentan un amplio espectro de aplicaciones en campos de gran actividad económica que explican el interés y la implicación de los sectores industriales, eléctrico y gasista a nivel de investigación, desarrollo y financiación de proyectos de esta tecnología. La Tabla I.1 resume algunas de las aplicaciones y ventajas que poseen las pilas de combustible. Algunos de los principales usos que pueden tener las pilas de combustible son^[15]:

- *Generación eléctrica.* Actualmente, el mercado más desarrollado de las pilas de combustible está presente en fuentes estacionarias de electricidad y calor. Operando a temperaturas por debajo de los 80 °C, algunas pilas de combustible pueden ser instaladas en cualquier vivienda privada además de poder satisfacer las necesidades energéticas de los procesos industriales. En el futuro, las pilas de combustible que operan a altas temperaturas podrían adaptarse a aplicaciones industriales y generar energía a gran escala (megavatios).

- *Transporte.* El tamaño y peso deben ser reducidos para que se puedan emplear en vehículos de transportes terrestres, marítimos y aéreos; como ejemplo, el transporte público en varias ciudades donde los autobuses son repostados con H_2 en un depósito central. Las pilas de combustible que utilicen los vehículos serán capaces de alcanzar las temperaturas operativas con rapidez, proveer una economía competitiva de combustible y ofrecer unas prestaciones aceptables. Actualmente, el problema principal para impulsar esta tecnología en el sector del transporte reside en el elevado coste de fabricación, la calidad del combustible y el tamaño de la unidad. Aun así, se estima que en unos 30 años habrá más vehículos con motor eléctrico alimentado por pila de combustible que con motor de combustión interna.

- *Aplicaciones portátiles.* La miniaturización de las pilas de combustible ofrece grandes ventajas respecto a las baterías convencionales, tales como una mayor autonomía, reducción de peso, facilidad de recarga y una temperatura de operación baja.

- *Aplicaciones espaciales.* La combinación de su peso ligero, el aporte de electricidad y de calor sin generar ruidos ni vibraciones, junto con la ventaja de producir agua, otorgaron a las pilas de combustible ventajas frente a otras fuentes de energía. Actualmente las pilas son 70% más eficientes que las de las primeras misiones, y pueden completar 80.000 horas de funcionamiento en más de 100 misiones.

- *Aplicaciones militares.* Podrán aportar una solución de generación energética válida para el equipamiento militar portátil terrestre o marítimo, además de una autonomía de los equipos electrónicos. El transporte verá reducida drásticamente la necesidad de combustible durante maniobras. Desde 1980 la marina estadounidense las emplea en embarcaciones para el estudio de profundidades marinas y en submarinos no tripulados.

Tabla I.1. Aplicaciones y ventajas de las pilas de combustible^[16].

| <i>Aplicaciones típicas</i> | <i>Equipos portátiles</i> | | | <i>Coches, barcos y CHP domestico</i> | | <i>Distribución, generación, CHP</i> | | |
|-----------------------------|---|--------|--------|---|--------|--|--------|--------|
| <i>Potencia (W)</i> | 10^0 | 10^1 | 10^2 | 10^3 | 10^4 | 10^5 | 10^6 | 10^7 |
| <i>Ventajas principales</i> | <i>Mayor densidad energética que las baterías. Recarga más rápida</i> | | | <i>Cero emisiones. Mayor eficiencia</i> | | <i>Mayor eficiencia. Menos contaminación. Silencioso</i> | | |

I.2.3. Tipos de pilas de combustible

Actualmente, se ha desarrollado un amplio rango de diferentes tipos de pilas de combustible. Estas pilas pueden ser clasificadas por diversas categorías, dependiendo del tipo de combustible y oxidante, del tipo de electrolito, de si el combustible es procesado fuera (reformado externo) o dentro (reformado interno) de la pila, del tipo de aplicación o dependiendo de la temperatura de trabajo.

Generalmente, las pilas de combustible se clasifican en función del tipo de electrolito empleado que produce diferentes reacciones químicas en la pila, lo que requiere diferentes agentes catalíticos, rangos de temperatura y combustibles^[17-21]. Todas estas características, sobre todo la temperatura de operación, determinan los tipos de aplicaciones para las que son más apropiadas ^[22,23]. La clasificación divide las de pilas de combustible en los siguientes tipos:

- Pilas de combustible alcalinas (“Alkaline Fuel Cells”, AFCs)
- Pilas de combustible de electrolito polimérico (“Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, PEMFCs).
- Pilas de combustible de metanol directo (“Direct Methanol Fuel Cells”, DMFCs)
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (“Phosphoric Acid Fuel Cells”, PAFCs).
- Pilas de combustible de carbonatos fundidos (“Molten Carbonate Fuel Cells”, MCFCs)
- Pilas de combustible de óxido sólido (“Solid Oxide Fuel Cells”, SOFCs).

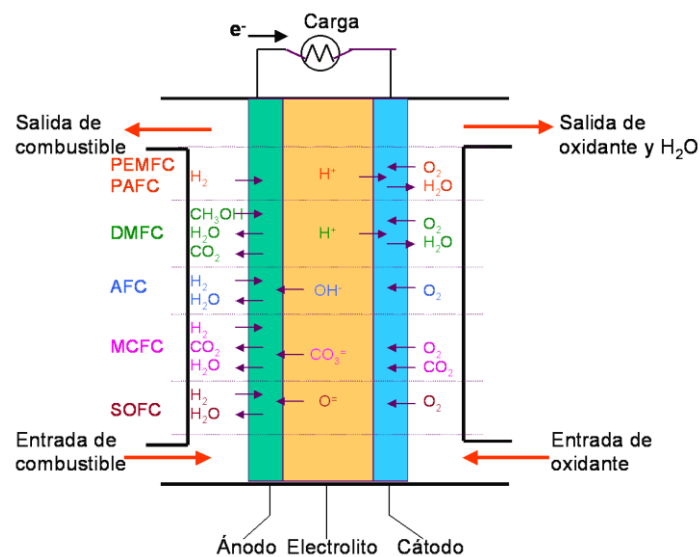


Figura I.7. Esquema general que muestra los principales tipos de pilas de combustible.

La Figura I.7 muestra un esquema general de los principales tipos de pilas de combustible, junto con los movimientos de los gases y los productos de reacción. La Tabla I.2 muestra un resumen de las principales características de los tipos de pilas de combustible más importantes.

Tabla I.2. Clasificación de las pilas de combustible en función del electrolito utilizado y algunas de sus principales características^[24].

| | <i>AFC</i> | <i>PEMFC</i> | <i>DMFC</i> | <i>PAFC</i> | <i>MCFC</i> | <i>SOFC</i> |
|---|---|--|--|--|---|---|
| <i>Electrolito</i> | KOH | Membrana de intercambio protónico (NAFION-R) | Membrana de intercambio protónico | H ₃ PO ₄ | Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ | Zr ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ |
| <i>Temperatura</i> | 65-220 °C | 80 °C | 80 °C | 205 °C | 650 °C | 600-1000 °C |
| <i>Conductor iónico</i> | OH ⁻ | H ⁺ | H ⁺ | H ⁺ | CO ₃ ²⁻ | O ²⁻ |
| <i>Ánodo</i> | Ni Raney | Pt/C | Pt-Ru/C | Pt/C | Ni | Ni-ZrO ₂ |
| <i>Cátodo</i> | Ag | Pt/C | Pt/C Mo ₂ Ru ₅ S ₅ | Pt/C | NiO | LaMnO ₃ /Sr |
| <i>Matriz</i> | Asbestos | - | - | SiC | LiAlO ₂ | - |
| <i>Tiempo de encendido (h)</i> | < 0.1 | < 0.1 | < 0.1 | 1-4 | 5-10 | - |
| <i>Densidad de potencia (mW/cm²)</i> | 620 | 420 | - | 250 (8atm) | > 150 | 120 |
| <i>Eficiencia (%PCS)</i> | > 50 | 32-45 | 30-40 | 36-45 | 43-55 | 43-55 |
| <i>H₂</i> | Combustible | Combustible | Combustible | Combustible | Combustible | Combustible |
| <i>CO</i> | Veneno | Veneno | Veneno | Veneno | Combustible | Combustible |
| <i>CH₄</i> | Diluyente | (<50ppm) | Veneno | Veneno | Combustible | Combustible |
| <i>S (H₂S y COS)</i> | Veneno | Diluyente | Diluyente | Diluyente | Veneno | Veneno |
| | | Veneno | Veneno | Veneno | (<0.5ppm) | (<1ppm) |
| <i>Rango de potencia</i> | 5-150 kW | 5-250 kW | 5 kW | 50 kW-11 MW | 100 kW – 2 MW | 100-250 kW |
| <i>Aplicaciones</i> | Transporte, vehículos espaciales, aplicaciones militares, sistemas de almacenamiento de energía | | | Sistemas estacionarios de generación distribuida de potencia eléctrica y calor | | |

Entre todas las pilas de combustible la tecnología SOFC es la más exigente desde el punto de vista de la selección de los materiales (debido a su alta temperatura de operación); sin embargo, las altas temperaturas de operación también proporcionan numerosas ventajas:

- Alta eficiencia en la conversión energética.
- Son flexibles en la elección del combustible.
- Es la más adecuada para aplicaciones en el mercado de distribución de generación (estacionarias) debido a su alta eficiencia de conversión que proporciona mayores beneficios cuando los costes son altos.
- Tiene una esperanza de vida entre 40000-80000 h.
- Permite el reformado interno lo que da lugar a emisiones muy bajas, eliminando el peligro del CO en los gases de escape.
- Al ser el electrolito sólido, no tiene problemas con el manejo como ocurre con los líquidos corrosivos o sales fundidas.
- No contiene metales nobles que podrían ser problemáticos debido a su poca disponibilidad y elevados precios.
- La alta temperatura de operación produce calor como subproducto que puede ser utilizado para cogeneración.
- Tiene una construcción modular y en estado sólido; no presenta ningún movimiento de las partes.

I.3. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

I.3.1. Historia de las SOFC:

La pila de combustible de óxido sólido se ideó por primera vez en 1899, después del descubrimiento por W. Nernst^[25] de los electrolitos de óxido sólido. Nernst advirtió el hecho de que aunque la conductividad en los óxidos metálicos puros aumentaba muy lentamente con la temperatura, las mezclas de óxidos metálicos poseían mayor conductividad. Este resultado, estaba en total consonancia con el comportamiento conocido de los electrolitos líquidos (poseen alta conductividad a temperaturas elevadas); incluso descubrió que las sales fundidas se comportaban de forma contraria a los metales, aumentando considerablemente su conductividad a altas temperaturas.

Debido a estos descubrimientos fueron identificados rápidamente muchos óxidos mixtos con alta conductividad a temperaturas elevadas, incluido el especialmente favorable de composición 85% óxido de zirconia y 15% óxido de itrio, patentado en 1899 por W. Nernst (conocido como “masa de Nernst”).

En 1905, Haber presentó la primera patente sobre pilas de combustible con un electrolito sólido, usando vidrio y porcelana, como electrolito, y platino y oro como electrodos. En 1916, E. Bauer y Treadwell presentaron una patente sobre pilas de combustible con óxidos metálicos como electrodos y sólidos cerámicos con sales fundidas en los poros como electrolito. Pero no fue hasta 1935 cuando Schottky sugirió el uso de la zirconia estabilizada con ytria como electrolito en las pilas de combustible de óxido sólido^[26].

En 1937 E. Bauer, llegó a la conclusión, después de muchos experimentos fallidos con electrolitos líquidos, que la pila de combustible de óxido sólido tenía que estar completamente seca. Gracias a este estudio, el funcionamiento de una pila de combustible de óxido sólido (o cerámica) a 1000°C, se realizó por parte de E. Bauer y H. Preis en 1937^[27]; usaba un crisol tubular de óxido de zirconia (dopado con MgO o Y₂O₃) como electrolito, Fe₃O₄ como cátodo y hierro o carbón como ánodo. Por desgracia, la alta temperatura de operación, llevó a serios problemas materiales, y a pesar de una búsqueda exhaustiva de materiales adecuados, no hubo éxito. Esto impidió el desarrollo de las pilas de combustible de óxido sólido hasta la década de los 60, aunque no todo el mundo dejó los óxidos sólidos ya que la promesa de una pila de alta temperatura tolerante con el monóxido de carbón y con un electrolito sólido estable continuó llamando la atención.

Después de 1960, la descripción de nuevos óxidos con buena conducción electrónica (en particular, con estructura perovskita) dieron lugar a un interés renovado en la tecnología de las pilas de combustible, y ciertos avances en la preparación y producción de materiales cerámicos llevó a un resurgimiento del interés en las pilas de óxido sólido^[28-30]. Un vertiginoso crecimiento del número de patentes aumentó el desarrollo de la tecnología SOFC. Uno de los mayores problemas con las SOFC durante esa época fue su baja eficiencia, debido a un electrolito demasiado grueso y a las grandes pérdidas causadas por la resistencia interna. Continuos avances en los métodos de preparación y producción durante los años 70 llevó al desarrollo de electrolitos más delgados, lo que ofreció una mejora importante en el rendimiento. En

estas últimas décadas se han investigado numerosas configuraciones para apilar y conectar las celdas, incluyendo varios diseños tubulares y planares. Los primeros stacks de celdas, es decir, las primeras pilas de combustibles, utilizaban Pt como electrodos o interconectores^[31]. Pronto se reemplazaron estos metales nobles por mezclas de Ni y óxidos de Zr como ánodo, In_2O_3 dopado^[32] como cátodo y CoCr_2O_4 para los interconectores, que más tarde fue reemplazado^[33] por LaCrO_3 . Todos estos avances están haciendo de estas pilas de combustible de óxido sólido una alternativa real dentro de los dispositivos de conversión energética^[34].

I.3.2. Funcionamiento y problemática

Las pilas de combustible de óxido sólido tienen su base de funcionamiento en la capacidad de los electrolitos sólidos cerámicos basados en óxidos metálicos de conducir iones a temperatura elevada (800-1000 °C), reduciendo la corrosión y eliminando los problemas asociados a la manipulación de los electrolitos líquidos.

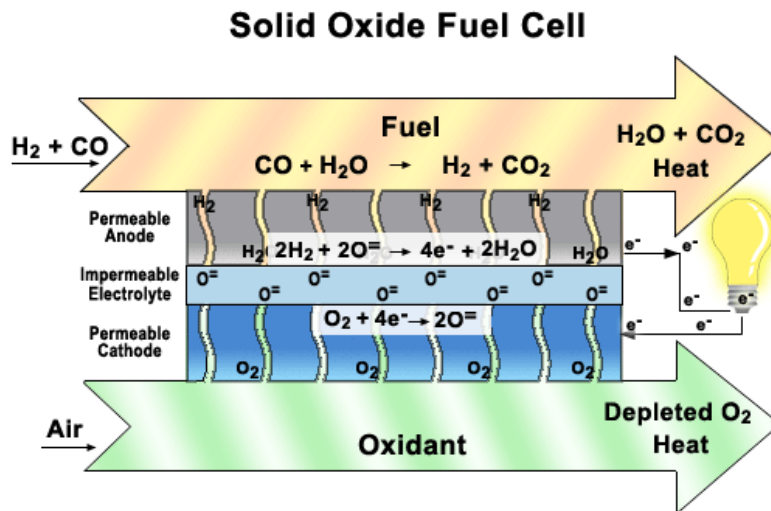
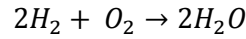


Figura I.8. Esquema del funcionamiento de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC)^[35].

El esquema de funcionamiento de una estas celdas es el mismo definido para pilas de combustible en general. El ánodo es alimentado con un combustible que es oxidado mientras que en el cátodo tiene lugar la reacción de reducción de oxígeno. Los electrones generados son conducidos a través de un circuito externo dando lugar a una corriente eléctrica. Sin embargo, en este caso en función del electrolito sólido utilizado,

(conductor de iones O^{2-} o conductor protónico H^+) los iones O^{2-} serán conducidos a través del electrolito hasta el ánodo donde se asociaran con los protones para formar agua, o por el contrario, serán los protones los que viajen por el electrolito hasta el cátodo donde se producirá agua. El proceso puede continuar mientras se alimente la celda con un combustible y un oxidante. En la Figura I.8 se muestra el esquema general de funcionamiento de una pila de óxido sólido constituida por un electrolito conductor de iones O^{2-} . La reacción de conversión global es:



Entre el oxidante y el combustible se genera un gradiente de oxígeno, de manera que el potencial químico creado produce una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y el ánodo. Para un conductor iónico puro, dicha diferencia de potencial en circuito abierto viene descrita por la ley de Nernst:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{P_{O_2}^{catodo}}{P_{O_2}^{anodo}} \right)$$

La ecuación de Nernst proporciona la fuerza electromotriz (fem) que se genera a través de la celda en condiciones de equilibrio y a circuito abierto ("Open Circuit Voltage", OCV):

$$E_{fem} = \frac{RT}{4F \ln \left(\frac{P_{O_2}^{catodo}}{P_{O_2}^{anodo}} \right)}$$

donde F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura y P_{O_2} la presión parcial de oxígeno.

Sin embargo, cuando se hace pasar una corriente a través de la pila de combustible, su potencial disminuye debido a la resistencia interna del dispositivo, la cual es el resultado de la suma de las resistencias óhmicas del electrolito y electrodos y una resistencia interfacial, no óhmica, que ofrecen los electrodos. Teniendo en cuenta estos factores, podemos representar el potencial de una pila de combustible, $U(I)$, mediante la siguiente expresión:

$$U(I) = E_{fem} - (R_E + R_C + R_A)I - \eta_C - \eta_A$$

donde $U(I)$ = potencial en función de la intensidad de corriente, R_E = resistencia interna del electrolito, R_A y R_C = resistencias interna del ánodo y cátodo, respectivamente, I = intensidad de corriente y η_C y η_A = resistencias no óhmicas presentes en los electrodos catódico y anódico, respectivamente.

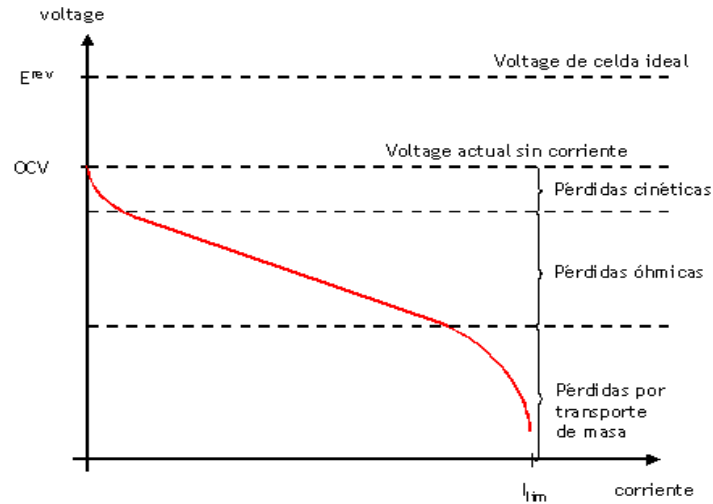


Figura I.9. Pérdidas de voltaje debido a los distintos procesos que ocurren en una pila SOFC.

En la Figura I.9 se puede observar claramente como al demandar corriente a una pila de combustible su potencial se va haciendo cada vez más pequeño. Las pérdidas irreversibles de voltaje están asociadas a procesos de transporte de masa, adsorción, reacción química y transferencia de carga^[36]. Las barreras energéticas asociadas a estos procesos reciben el nombre de polarización y en los dispositivos electroquímicos podemos encontrar tres tipos:

- *Polarización de activación.* Está relacionada con la energía de activación requerida para que tenga lugar la reacción electroquímica. Se encuentra directamente relacionada con la velocidad de las reacciones que tiene lugar en la superficie de los electrodos y se debe normalmente a una o más etapas lentas (a altas temperaturas las velocidades de reacción son rápidas y el valor de la polarización por activación es pequeño). Es más patente a bajas demandas de corriente, siendo la responsable de la ligera caída inicial de voltaje. Esto puede verse en la parte izquierda de la curva corriente-voltaje.
- *Polarización óhmica.* También conocida como pérdida óhmica. Su valor viene determinado por la que ofrecen los componentes del sistema al paso de iones a través del electrolito, de electrones a través de los electrodos, y por la resistencia de contacto

entre los componentes de la celda. En esta región la caída de voltaje básicamente es proporcional a la densidad de corriente.

- *Polarización por concentración.* Viene dada por la barrera energética que establecen los gradientes de concentración que limitan el transporte de masa para que tenga lugar el proceso. Las pérdidas son consecuencia de la disminución de la concentración de los reactantes en la superficie de los electrodos, debido a su consumo. A la máxima densidad de corriente (límite) la concentración de reactante en la superficie del electrodo es virtualmente cero; los reactantes son consumidos tan pronto como llegan al electrodo.

Como se dijo previamente, todas estas polarizaciones afectan negativamente al rendimiento de una pila. A bajas densidades de corriente, las mayores pérdidas vienen dadas por la polarización por activación, a continuación aparece un tramo lineal que corresponden con las pérdidas óhmicas y a altas densidades de corriente, la resistencia de la celda está controlada por las limitaciones del transporte de masas por lo que da lugar a una caída brusca en el voltaje de la pila.

Todos estos procesos pueden ser activados térmicamente, por lo que un aumento en la temperatura de operación dará lugar a menores pérdidas por polarización y mayores voltajes. La alta temperatura de trabajo en las pilas de combustible de óxido sólido (~ 1000 °C) es en este sentido una ventaja. Sin embargo, las altas temperaturas de operación también encarecen los materiales utilizados, y favorece los procesos de degradación disminuyendo la vida media de la pila. Una comercialización económicamente viable de estos dispositivos hace por tanto necesaria la disminución de la temperatura de operación a valores en el rango 550-850 °C^[37], lo que permitiría la utilización de materiales menos costosos. A estas pilas se las conoce como pilas de combustible de óxido sólido a temperaturas intermedias, y actualmente son el foco de interés en el desarrollo e investigación.

Como se explicó previamente, como consecuencia del descenso de la temperatura, también se produce un inconveniente reseñable: la disminución del voltaje debido a un aumento de las pérdidas por polarización del sistema. Lo que nos interesa es disminuir la temperatura de operación de estas celdas sin incurrir en una pérdida de la eficiencia de la misma. Para ello es necesario buscar alternativas que permitan disminuir la

resistencia interna de la celda a bajas temperaturas. En este sentido, es necesario el desarrollo de nuevos materiales de electrodo y electrolito que trabajen a menores temperaturas favoreciendo altas eficiencias a temperaturas intermedias.

I.3.3. Constituyentes de una SOFC

Las pilas de combustible de óxido sólido demandan varias condiciones a los materiales utilizados como electrolito, ánodo, cátodo e interconector. Cada componente debe poseer ciertos requisitos, además de realizar más de una función dentro de la pila. Aunque el concepto de manejo de pilas SOFC es bastante simple, la selección de materiales para los componentes individuales representa un enorme reto, ya que se basa fundamentalmente en tres propiedades: funcionalidad, compatibilidad y coste. La Tabla I.3 muestra la evolución de los materiales utilizados en pilas de combustible de óxido sólido durante los últimos años.

Tabla I.3. Evolución de los componentes de una pila de combustible de óxido sólido.

| <i>Componente</i> | <i>Hasta 1965</i> | <i>Hasta 1975</i> | <i>Situación actual</i> |
|----------------------|-------------------------------|--|--|
| | | | Cermet Ni/8YSZ |
| <i>Ánodo</i> | <i>Pt poroso</i> | <i>Cermet Ni/Zr₂O</i> | Síntesis vía EDV 12.5x10 ⁻⁶ cm/cm°C; 150 µm de espesor; 10-40% porosidad |
| <i>Cátodo</i> | <i>Pt poroso</i> | <i>Zirconia estabilizada impregnada con un óxido de praseodimio y cubierta con yttria dopada con In₂O₃</i> | LSM Extrusión, sinterización 2 mm de espesor; 11x10 ⁻⁶ cm/cm°C; 20-40% porosidad |
| <i>Electrolito</i> | <i>YSZ 0.5 mm espesor</i> | <i>YSZ</i> | 8YSZ (8% yttria) soporte anódico vía EDV 10.5x10 ⁻⁶ cm/cm°C; 30-40 µm de espesor |
| | | | Aceros inoxidables (baja temperatura) |
| <i>Interconector</i> | <i>Pt</i> | <i>Perovskita de cobalto y cromo dopada con manganeso</i> | Perovskita de lantano y cromo dopada (alta temperatura) Plasma spay 10x10 ⁻⁶ cm/cm°C; 100 µm de espesor |

Con los componentes actuales de una pila de combustible de óxido sólido, la disminución de la temperatura de operación genera un aumento de la resistencia interna de la celda disminuyendo su eficacia y dificultando su caracterización. A continuación, se enumeran los requisitos que deben cumplir cada uno de los componentes utilizados en pilas de combustible de óxido sólido.

El electrolito:

Para el funcionamiento de las pilas SOFC es esencial la existencia de un electrolito sólido que permita la difusión de iones óxido desde el cátodo al ánodo. Por otro lado, actúa como barrera química para evitar que se mezclen los gases del ánodo y del cátodo y electrónicamente, para evitar que se produzca un cortocircuito. Es importante reseñar que las propiedades de conducción de los electrolitos vienen determinados por el material pero también por el espesor del mismo: cuanto más fina sea la capa del electrolito tanto menor será su resistencia. Las especiales condiciones de trabajo de las pilas SOFC hacen que exista una serie de requisitos adicionales:

- Elevada conductividad iónica con el fin de minimizar caídas óhmicas y no sufra efectos de envejecimiento. ($>0.01 \text{ Scm}^{-1}$).
- Conductividad electrónica despreciable para prevenir pérdidas de voltaje.
- Sinterabilidad (separador físico de los comportamientos del ánodo y cátodo).
- Densidad relativa próxima al 100% con respecto a la cristalográfica.
- Estable en atmósfera oxidante y reductora.
- Química y físicamente compatible con el resto de componentes de la pila.
- Coeficiente de expansión térmica (CET) similar al de otros componentes de la celda.
- Estabilidad tras largos periodos de operación.

La zirconia estabilizada con ytria $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (YSZ) es el material que desde el trabajo de Nernst ha sido utilizado como electrolito en las SOFC dada su adecuada conductividad exclusivamente iónica. Las composiciones más utilizadas son la ZrO_2 estabilizada con un 4-10% mol Y_2O_3 que presentan su resistencia iónica más baja a 1000°C . Para disminuir la resistencia a más bajas temperaturas, se está trabajando tanto en la disminución del espesor del electrolito, como en la fabricación de nuevos

electrolitos como la ceria (CeO_2) dopada con Gd (CGO) con estructura fluorita^[38,39] y la perovskita de composición $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)^[40,41], que actualmente es el electrolito más utilizado debido a las interesantes ventajas que presenta:

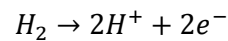
- Alta conductividad iónica y amplio dominio electrolítico por debajo de 800 °C.
- Buena compatibilidad con material de cátodo.

Aun así, también presenta ciertas desventajas que hay que mejorar como:

- Evaporación de Ga_2O_3 en condiciones reductoras y altas temperaturas.
- Incompatibilidad con NiO
- Tendencia a la formación de fases secundarias que se segregan en los bordes de grano.

El ánodo:

El ánodo, es el electrodo negativo y es donde se produce la oxidación electroquímica del combustible. Generalmente se emplea como combustible H_2 :



Las pilas SOFC alimentadas con H_2 , generan únicamente H_2O como subproducto en la interfase ánodo-electrolito. Los requisitos que debe cumplir son:

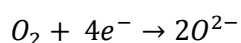
- Conductividad electrónica, con el fin de minimizar las pérdidas óhmicas.
- Conductividad iónica para permitir la oxidación del H_2 con los iones O^{2-} en la superficie del catalizador.
- Porosidad para permitir el transporte gaseoso de las moléculas de combustible a los sitios de reacción (parámetro crítico).
- Tolerancia al carbón
- Elevada actividad catalítica para la oxidación electroquímica del combustible.
- Resistencia al envenenamiento.
- Alta dureza mecánica, para que su procesado y fabricación sean sencillos y baratos.
- Coeficientes de expansión térmica similares al del resto de componentes.

- Estabilidad química a bajas presiones parciales de oxígeno (10^{-20} bar) y con el resto de componentes de la celda.

Los ánodos tienen su base en el Ni metálico debido a la gran capacidad que poseen para activar el H_2 . Las adecuadas propiedades termomecánicas y el aumento del número de puntos de fase triple se adquieren al mezclar Ni metálico con el mismo material utilizado para el electrolito, se consiguen entonces mezclas cerámico-metálicos denominadas cermet. El material actualmente más utilizado es el cermet Ni-YSZ^[42] cuyo principal problema es que se contamina con la utilización directa de hidrocarburos como combustible^[43]. La sustitución del Ni por el Cu y de la YSZ por CeO_2 ha abierto una investigación interesante para intentar solucionar este problema ^[44-46].

El cátodo:

El cátodo, es el electrodo positivo, y tiene como función principal la reducción electroquímica del oxígeno para generar aniones O^{2-} que serán transportados hasta el ánodo a través del electrolito. La reacción global se puede representar por:



Para ser usado como cátodo es imperativo evitar cambios significativos en la estequiometría del oxígeno. Los requisitos que debe cumplir son los siguientes:

- Elevada conductividad electrónica para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O_2 .
- Conductividad iónica para permitir el flujo de O^{2-} y aumentar la superficie activa.
- Elevada actividad catalítica para promover la reducción del O_2 .
- Alta porosidad para permitir la llegada del flujo del oxidante a los sitios activos.
- Coeficientes de expansión térmica similares al del resto de componentes.
- Estabilidad química en aire y con el resto de componentes de la celda.

El rango de materiales como cátodos basados en perovskitas es muy amplio; las primeras configuraciones utilizaban como cátodo la manganita de lantano dopada con

estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)^[47,48] ya que poseían una gran compatibilidad con los electrolitos de óxido de zirconia.

Los interconectores:

La función principal es conectar en serie celdas consecutivas, es decir, establecer contacto entre el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente y separar los flujos de gases entre celdas adyacentes. Los requisitos que debe cumplir son los siguientes:

- Conductividad eléctrica (valor mínimo aceptado es de 1 Scm^{-1}).
- Química, morfológica y dimensionalmente estable en atmósferas asimétricas.
- Tolerante a ciertos niveles de contaminantes (H_2S).
- Coeficiente de expansión térmica compatible con el de los demás componentes.
- Sinterabilidad, impermeable al paso de gases
- Nula conductividad iónica.
- Alta dureza mecánica, fáciles de fabricar y de bajo coste.

Actualmente los derivados de LaCrO_3 son los materiales más empleados^[49-51]. El problema de estos materiales es que encarece enormemente el valor del producto final. Para pilas SOFCs que operan en el rango de temperaturas intermedias, $500\text{-}750^\circ\text{C}$, se hace factible el uso de aleaciones (compuestos de acero inoxidable ferríticos)^[52] más económicos y de mayor manejabilidad que cumplen los criterios necesarios para la interconexión de SOFC.

I.3.4. Configuraciones en pilas de combustible de óxido sólido.

Las pilas de combustible de óxido sólido pueden combinarse dando lugar a disposiciones en serie de celdas formando un “stack” o apilamiento, debido a que la mayoría de las pilas de combustible individuales son de tamaño pequeño y producen entre 0.5 y 0.9 voltios en corriente continua. El número de celdas en una pila de combustible determina la tensión total, y la superficie de cada celda da la corriente total. Dentro de las pilas de combustible de óxido sólido, los tipos de configuración más comunes son: planares, tubulares y circulares. A continuación se describen las tres configuraciones:

▪ *Planares:* Las celdas son planas, placas unidas entre si y colocadas una encima de la otra para formar una pila. Durante la operación, el hidrógeno y el oxígeno fluyen por los canales contruidos en el ánodo y cátodo respectivamente, donde cada cara del electrodo está expuesta a los gases reactivos. El oxígeno que entra en el compartimiento del cátodo es absorbido en el cátodo, se difunde a la interfase electrodo-electrolito y se reduce (ganancia de electrones) por la carga del electrón entrante. Los componentes se ensamblan en pilas planas, separándose entre sí mediante un interconector (Figura I.10). El interconector presenta las siguientes funciones: suministrar contacto eléctrico entre las celdas, actuar como barrera física para evitar la mezcla de combustible y agente oxidante y distribuir los gases de reacción a toda la superficie del electrodo. A pesar de haberse considerados varios diseños de pila, la configuración más común es la planar, debido a su relativa facilidad de fabricación y una menor resistencia óhmica del electrolito.

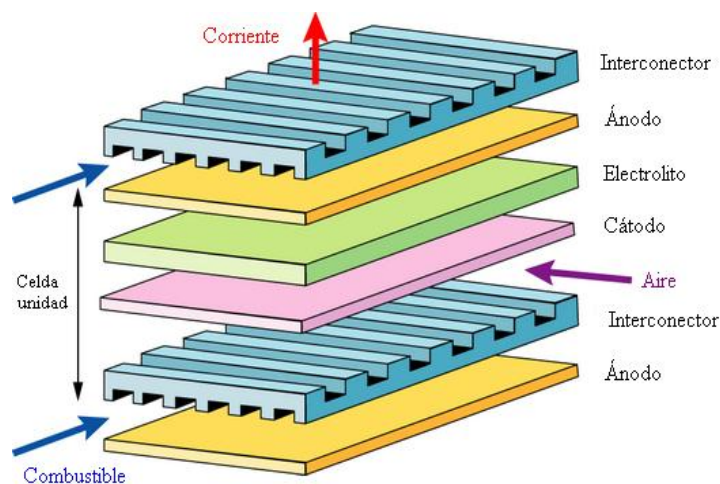


Figura I.10. Configuración planar de una celda de combustible

El diseño fue desarrollado por la Ceramic Fuel Cell Technology Ltd en 1992 que generaron un stack constituido de 240 celdas laminares de 25kW de potencia trabajando a 850 °C a presión atmosférica y utilizando gas natural como combustible^[53]. En 2003 esta misma compañía logró un stack de 400 kW. Global Thermoelectric Inc. junto a Delphi Automotive System y BMW crearon en 2001 una unidad de 5 kW de potencia utilizada para alimentar el sistema periférico de un vehículo. Por otro lado, Tokio Gas creó en 1998 un stack de 48 celdas que funcionan con gas natural a 1000 °C

dando una potencia de 1.7 kW. En la actualidad una serie de empresas (Siemens y Fuji Electric, dos de los líderes) están trabajando en su desarrollo mediante la reducción de la temperatura de operación.

- *Tubulares:* Los componentes, en este caso, se ensamblan en la forma de un tubo hueco. Con la celda construida en capas alrededor de un cátodo tubular, el aire fluye por el interior del tubo y el flujo de combustible en todo el exterior; el propio tubo está compuesto por el electrolito y el sándwich de electrodos, como se muestra en la figura I.11. Los problemas de sellado del gas entre las finas laminas que componían las celdas motivó la adopción de un modelo tubular. En la celda creada por Siemens Westinghouse^[54] la corriente se conduce tangencialmente alrededor de las celdas de combustible que se pueden conectar en serie y en paralelo^[55,56]. Toto, en Japón ha conseguido un diseño muy similar a éste. También se han usado celdas microtubulares en las que la corriente se conduce axialmente a lo largo del tubo y conectadas en serie: Mitsubishi Heavy Industries ha desarrollado pilas de combustible con este diseño obteniendo densidades de potencia de en torno a 140 mWcm^{-2} ^[57].

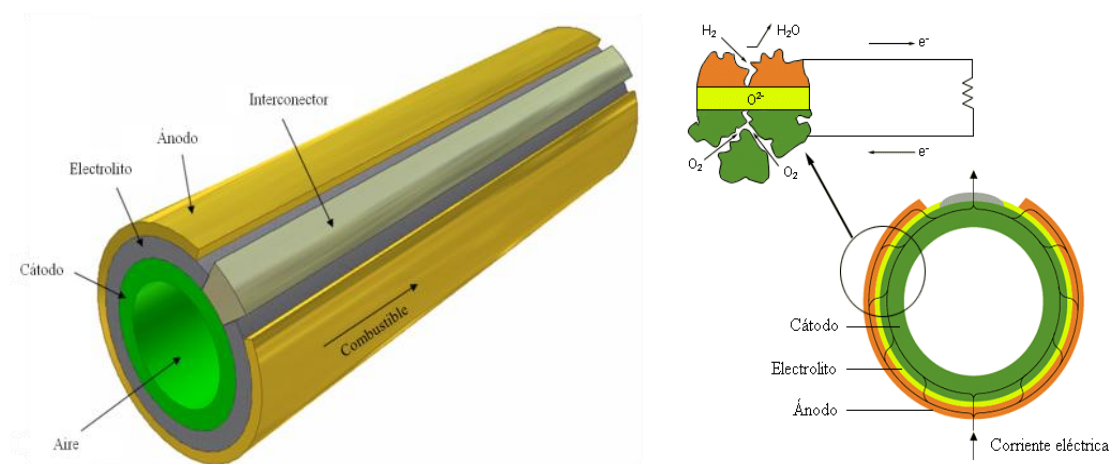


Figura I.11. Configuración tubular de una pila de combustible de óxido sólido.

- *Circulares (Radial/Planar):* otros tipos incluyen un disco comprimido que se asemeja a un CD, en el que los gases reactivos no fluyen en un pasaje abierto a lo largo de la superficie de los electrodos, sino que difunden a través de la microestructura porosa del electrodo desde el centro a la periferia del disco. Es un diseño mixto entre la

configuración planar, por el apilamiento cátodo/electrolito/ánodo/interconector, y la tubular, ya que el conjunto está hueco por el centro para permitir el flujo de combustible (gas natural), mientras que el aire se alimenta desde el exterior del tubo. El diseño fue desarrollado por Sulzer-Hexis en 1990.

I.4. Estructura cristalina de materiales de electrodo.

El diseño de nuevos materiales de electrodo (cátodos o ánodos) con propiedades de conducción mixta pasa por un conocimiento exhaustivo de sus estructuras cristalinas, con las que se hallan estrechamente ligadas las propiedades de interés. Por su flexibilidad composicional, la estructura de tipo perovskita ABO_3 ha demostrado ser enormemente versátil y adaptarse a los requerimientos específicos de ambos tipos de electrodo. Esta Tesis versará, en buena medida, en el establecimiento de las correlaciones existentes entre las propiedades y la estructura cristalina, determinada en la mayoría de los casos, por difracción de neutrones. Por esa razón vamos a dedicar unos párrafos a describir en detalle este tipo estructural, además de referirnos a otras familias de óxidos estudiadas a lo largo de esta Tesis.

I.4.1. Perovskitas ABO_3

La perovskita ideal tiene una estequiometría ABO_3 , donde A representa comúnmente un catión voluminoso y electropositivo y B un catión más pequeño que en general es un metal de transición. Los cationes A están rodeados por 12 O en un entorno dodecaédrico, el catión B tiene una coordinación octaédrica, rodeado por 6 O y los O están coordinados a 2 cationes B y 4 cationes A (Figura I.12). La descripción más común de la perovskita es una red cúbica tridimensional, en cuyo centro se sitúa el catión A y en las 8 esquinas del cubo los octaedros BO_6 que comparten vértices entre ellos. Otra manera de visualizar la estructura es como un empaquetamiento cúbico compacto de los O, reemplazando algunos por cationes A para formar una estructura cúbica compacta de AO_3 , el 25%, de cuyos huecos octaédricos está ocupado por los cationes B. La perovskita ideal pertenece al grupo espacial cúbico $Pm-3m$ (No. 221) con un parámetro de red $a_0 \sim 4 \text{ \AA}$, donde los cationes B están en las coordenadas (0, 0, 0),

posición 1a de Wyckoff; los cationes A en $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, posición 1b de Wyckoff; y los O en $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, posición 3d de Wyckoff.

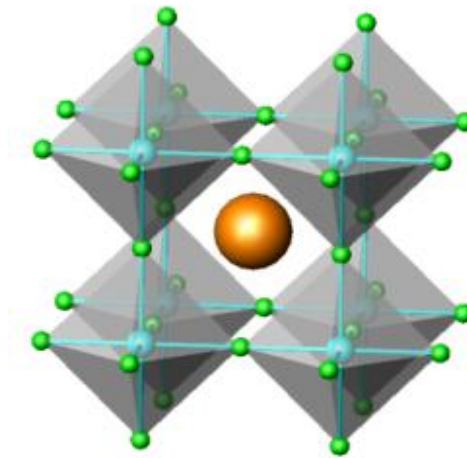


Figura I.12. Celda unidad de la perovskita ideal simple ABO₃. Cationes A (círculo naranja), B (círculos azules) y O (círculos verdes)

I.4.1.1. Distorsiones de la perovskita ideal.

Existen muchas estructuras cristalográficas derivadas de esta estructura básica que se producen cuando se suprime alguna operación de simetría en el grupo espacial. Las distintas razones por la que esta estructura evoluciona se atribuyen a uno de los siguientes mecanismos:

- Distorsión de los octaedros: la inestabilidad electrónica provoca una distorsión Jahn-Teller del octaedro BO₆. Un ejemplo es la distorsión producida en el compuesto KCuF₃^[58]
- Desplazamiento de los cationes dentro de los octaedros: también se produce debido a inestabilidades electrónicas del ion metálico dentro del octaedro. El desplazamiento ferroeléctrico del titanio en el BaTiO₃ es un ejemplo de cómo la inestabilidad electrónica produce una distorsión en la estructura cristalina^[59].
- Giro de los octaedros: este mecanismo de distorsión es el más común en las perovskitas. Se produce cuando el catión A es demasiado pequeño o el catión B demasiado grande y el sistema evoluciona con una rotación de los octaedros, que

mantienen su conectividad mediante los oxígenos comunes, de manera que se optimizan las distancias A-O mientras la primera esfera de coordinación alrededor de los iones B se mantiene constante. El giro de los octaedros depende del valor del factor de tolerancia de Goldschmidt de las perovskitas (ABO_3)^[60], que se define como un cociente entre las distancias promedio A-O y B-O:

$$t = \frac{\langle A - O \rangle}{\sqrt{2} \langle B - O \rangle}$$

Este factor geométrico cualifica la distorsión de la red de una manera muy sencilla. Para $t = 1$ se espera una simetría cúbica de la perovskita; a medida que el valor de t disminuye, los enlaces B-O estarían comprimidos y los A-O tensionados: la estructura alivia estas lesiones rotando los octaedros y disminuyendo la simetría del sistema.

Tereoka^[61] advirtió que este factor de Goldschmidt en algunas perovskitas no funcionaba, como en el caso de algunos wolframatos y molibdatos donde, para un compuesto con Ba en la posición A y otro similar pero con Sr en la misma posición y $t = 0.95-1$, el compuesto con Ba era cúbico y el de Sr tetragonal y los dos tenían un valor de t muy elevado. Estableció un nuevo parámetro que refleja de manera mas pronunciada la diferencia de tamaño entre los cationes en las posiciones A y B:

$$\Phi = \frac{\sqrt{2}r_A}{(r_B + r_O)}$$

r_A , r_B y r_O son los radios iónicos^[62] de los cationes en los sitios A, B y O, respectivamente. Según este parámetro, si $\Phi > 1$ el compuesto es cubico, $1 > \Phi > 0.93$ tetragonal, $0.93 > \Phi > 0.90$ ortorrómbico y cuando $\Phi < 0.90$ el compuesto es monoclinico.

I.4.1.1.1. Clasificación de las perovskitas según las distorsiones.

En función de estas distorsiones se han realizado muchas clasificaciones de las perovskitas. Thomas^[63] clasificó las perovskitas basándose en los volúmenes de los cationes A y B. O’Keeffe y Hyde^[64] describieron las estructuras producidas por los giros más comunes de los octaedros. Megaw y Darlington^[65] estudiaron el efecto del giro y la deformación de los octaedros en las perovskitas ortorrómbicas. Deblieck^[66] clasificó las perovskitas según combinaciones de los giros en las perovskitas del tipo

ABO₄. Sin embargo, Glazer^[67] estableció la descripción que más se utiliza para clasificar y determinar los giros de los octaedros en las perovskitas que contiene todas las posibles combinaciones de giros.

I.4.1.1.2. Notación de Glazer.

La notación llevada a cabo por Glazer para describir las distorsiones producidas debido al giro de los octaedros se ha convertido en la descripción estándar para definir estos giros en las perovskitas. Se especifica la rotación de los octaedros sobre los tres ejes cartesianos. La rotación sobre cada eje se define por dos parámetros. El primero es una letra especificando la magnitud de la rotación sobre ese eje respecto a los otros dos. Por ejemplo, en el sistema $a^+a^+a^+$ el ángulo de rotación es el mismo sobre los tres ejes, mientras que en el sistema $a^+a^+c^+$ el ángulo de rotación sobre el eje z es distinto al de los ejes x e y . El segundo parámetro es un superíndice que indica la rotación entre dos octaedros vecinos a lo largo del eje de giro; si estos giran en sentido opuesto el superíndice será negativo (en antifase) y si lo hacen en el mismo sentido será positivo (en fase). Si no se produce giro sobre un eje el superíndice será cero.

Aunque Glazer describió los grupos espaciales y la simetría asociados a todos los giros de las perovskitas, en algunos casos es difícil explicar los modelos estructurales solamente utilizando su notación. En 1995 Leinenweber y Parise^[68] observaron que algunos de los sistemas predichos por Glazer ($a^+a^+a^-$ y $a^+a^+c^-$) no pertenecían al grupo espacial $P42/nmc$. Woodward^[69] desarrolló un programa llamado POTATO ("Program Originated to Analyze Tilted Octahedra") que simulaba las estructuras y describía todas las celdas unidad, aunque no pudo explicar estas dos anomalías. Usando la teoría de grupos, Howard y Stoke^[70] demostraron que el número de sistemas que se observaban en los cristales se podía reducir a 15 ya que la simetría de un grupo espacial particular no requería que los ángulos de giro fueran exactamente iguales (Tabla I.4). Así que algunos de los sistemas de Glazer eran redundantes. Por ejemplo, los sistemas $a^0b^+b^-$ y $a^0b^+c^-$ tenían el mismo grupo espacial, $Cmmm$, ya que en realidad el giro sobre b y sobre c era prácticamente equivalente. Así que el sistema $a^0b^+b^-$ nunca se observaría y no aparecería como un posible sistema.

Tabla I.4. Grupos espaciales para las diferentes simples con rotación de los octaedros según la notación de Glazer^[67] y según Howard y Stokes^[70]. Grupos espaciales para las perovskitas dobles con orden 1:1 en la subred B según Woodward^[69]. (Tabla obtenida de la Tesis de M.Retuerto^[71])

| Número | Símbolo | Sin orden* | Sin orden# | Orden 1:1* |
|-----------------------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <i>Sistemas de 3 giros</i> | | | | |
| (1) | $a^+b^+c^+$ | <i>Immm</i> (71) | <i>Immm</i> (71) | <i>P</i> -1 (2) |
| (2) | $a^+b^+b^+$ | <i>Immm</i> (71) | | <i>P</i> -1 (2) |
| (3) | $a^+a^+a^+$ | <i>Im</i> -3 (204) | <i>Im</i> -3 (204) | <i>P</i> -3 (147) |
| (4) | $a^+b^+c^-$ | <i>Pmmn</i> (59) | | <i>P</i> -1 (2) |
| (5) | $a^+a^+c^-$ | <i>P4₂/nmc</i> (137) | <i>P4₂/nmc</i> (137) | <i>P</i> -1 (2) |
| (6) | $a^+b^+b^-$ | <i>Pmmn</i> (59) | | <i>P</i> -1 (2) |
| (7) | $a^+a^+a^-$ | <i>P4₂/nmc</i> (137) | | <i>P</i> -1 (2) |
| (8) | $a^+b^-c^-$ | <i>P2₁/m</i> (11) | <i>P2₁/m</i> (11) | <i>P</i> -1 (2) |
| (9) | $a^+a^-c^-$ | <i>P2₁/m</i> (11) | | <i>P</i> -1 (2) |
| (10) | $a^+b^-b^-$ | <i>Pnma</i> (62) | <i>Pnma</i> (62) | <i>P2₁/n</i> (14) |
| (11) | $a^+a^-a^-$ | <i>Pnma</i> (62) | | <i>P2₁/n</i> (14) |
| (12) | $a^-b^-c^-$ | <i>F</i> -1 (2) | <i>P</i> -1 (2) | <i>P</i> -1 (2) |
| (13) | $a^-b^-c^-$ | <i>12/a</i> (15) | <i>C2/a</i> (15) | <i>P2₁/n</i> (14) |
| (14) | $a^-a^-a^-$ | <i>R</i> -3c (167) | <i>R</i> -3c (167) | <i>P</i> -3c (165) |
| <i>Sistemas de 2 giros</i> | | | | |
| (15) | $a^0b^+c^+$ | <i>Immm</i> (71) | | <i>Pnnn</i> (48) |
| (16) | $a^0b^+b^+$ | <i>I4/mmm</i> (139) | <i>I4/mmm</i> (139) | <i>P4₂/nnm</i> (134) |
| (17) | $a^0b^+c^-$ | <i>Cmcm</i> (63) | <i>Cmcm</i> (63) | <i>C2/c</i> (151) |
| (18) | $a^0b^+b^-$ | <i>Cmcm</i> (63) | | <i>C2/c</i> (151) |
| (19) | $a^0b^-c^-$ | <i>I2/m</i> (12) | <i>C2/m</i> (12) | <i>I</i> -1 (2) |
| (20) | $a^0b^-b^-$ | <i>Imma</i> (74) | <i>Imma</i> (74) | <i>I2/m</i> (12) |
| <i>Sistemas con 1 giro</i> | | | | |
| (21) | $a^0a^0c^+$ | <i>P4/mbm</i> (127) | <i>P4/mbm</i> (127) | <i>P4/mnc</i> (128) |
| (22) | $a^0a^0c^-$ | <i>I4/mcm</i> (140) | <i>I4/mcm</i> (140) | <i>I4/m</i> (87) |
| <i>Sistemas con 0 giros</i> | | | | |
| (23) | $a^0a^0a^0$ | <i>Pm</i> -3m (221) | <i>Pm</i> -3m (221) | <i>Fm</i> -3m (225) |

Grupos espaciales según Glazer(*) y según Howard y Stokes (#)

Durante la distorsión de la perovskita mediante el giro de los octaedros, se considera que estos octaedros BO₆ prácticamente no cambian y que su volumen se mantiene constante y por tanto, se induce una distorsión en el poliedro AO₁₂, que suele venir acompañado de una disminución en el número de coordinación del catión A. Para un sistema no distorsionado el catión A está coordinado a 12 aniones equidistantes situados en los vértices de un icosaedro. Si se produce un giro pequeño de los

octaedros, el cation A mantiene su coordinación en un entorno icosaedro levemente distorsionado. Si el giro de los octaedros es mayor se puede llegar a un extremo en el que se tienen cuatro distancias A-O cortas, cuatro medias y cuatro largas, lo que reduciría el entorno del cation a una coordinación efectiva plano cuadrada (AO₄). Muchas veces la situación es intermedia y se toma la coordinación del cation A como ocho (AO₈).

En el mundo real los octaedros realmente se distorsionan, en mayor o menor grado, durante el giro. Esta distorsión octaédrica puede ser más pronunciada si, además de los efectos puramente estéricos que impulsan la rotación de los octaedros, existen además factores electrónicos asociados a determinadas configuraciones electrónicas de los cationes de transición en posiciones B. En estos casos, conviene definir un parámetro de distorsión Δ_d relativo a la desviación de las distancias B-O individuales con respecto a la distancia promedio, como:

$$\Delta_d = \frac{1}{n} \sum \left(\frac{(d_i - d)}{d} \right)^2$$

donde d_i y d son las distancias de enlace individual y media, respectivamente y n es el numero total de distancias de enlace presentes. Existe una correlación entre los valores de Δ_d calculados para AO₁₂ y BO₆. La distorsión de los octaedros puede afectar, no solo a las distancias de enlace B-O, sino también a los ángulos O-B-O. La varianza del ángulo de enlace O-B-O viene dada por:

$$\delta = \sum \left(\frac{(\theta_i - 90^\circ)}{(n - 1)} \right)^2$$

donde θ_i es el ángulo O-B-O. En la perovskita sin distorsionar este ángulo es de 90° y cuando se distorsiona normalmente se desvía entre 0-2°, pero en perovskitas muy distorsionadas puede llegar a un valor 4°.

I.4.1.2. Orden catiónico.

Además de las reducciones en simetría debidas a la rotación de los octaedros, existe otro efecto que puede disminuir la simetría adicionalmente: el orden catiónico. Este efecto se produce cuando la subred A, o la B, o ambas están ocupadas (cada una) por

dos o mas cationes diferentes y estos cationes están ordenados a larga distancia en cada subred. Se formaran las llamadas perovskitas dobles cuyas formulas son $A'A''B_2O_6$ o $A_2B'B''O_6$ o $A'A''B'B''O_6$.

I.4.1.2.1. Perovskitas con orden 1:1 en la subred B

Son compuestos en los que la subred B está ocupada por dos cationes diferentes, y éstos se hallan ordenados a larga distancia en la red cristalina. Se ha descrito un gran número de perovskitas dobles de distintas familias con fórmula $A_2B'B''O_6$ según los estados de oxidación de los diferentes cationes. Si el cation A es divalente, los dos cationes B puede tener diferentes configuraciones: $A_2B^{1+}B^{7+}O_6$ (Ba_2LiOsO_6)^[72], $A_2B^{2+}B^{6+}O_6$ (Sr_2FeWO_6)^[73], $A_2B^{3+}B^{5+}O_6$ (Sr_2FeSbO_6)^[74] o $A_2B^{4+}B^{4+}O_6$ (Ba_2PrPtO_6)^[75]. Si el cation A es trivalente sólo se pueden dar las siguientes combinaciones: $A_2B^{2+}B^{4+}O_6$ (La_2NiRuO_6)^[76] y $A_2B^{1+}B^{5+}O_6$ (La_2NaIrO_6)^[77]. Teóricamente también se podría tener un cation A monovalente pero experimentalmente no se ha sintetizado nunca.

La sustitución de un catión en la posición B por otro cation diferente puede producir tres tipos principales de distribución espacial en función de la disposición entre B' y B'': a) distribución al azar (no se ordenan; no se consideran perovskitas dobles sino simples), b) orden tridimensional completo en una red de tipo NaCl (alternándose en las tres direcciones del espacio de los octaedros $B'O_6$ y $B''O_6$) y por ultimo c) un ordenamiento laminar.

I.4.2. Pirocloros $A_2B_2O_7$.

Entre los óxidos metálicos ternarios, los compuestos con formula $A_2B_2O_7$ (A y B son metales) representan una familia de fases isoestructurales al mineral pirocloro $(NaCa)(NbTa)O_6F$, donde F es sustituido parcialmente, por lo general, por grupos OH. Estos compuestos, que predominantemente son cúbicos e iónicos, se prestan a una amplia variedad de sustituciones químicas en las posiciones A, B y O siempre que el radio iónico y los criterios de neutralidad de carga queden satisfechos. La estructura cristalina también tolera vacantes en los sitios A y O hasta cierto punto, con el resultado de que la migración de los cationes dentro del sólido es más fácil. Los compuestos $A_2B_2O_7$ presentan una gran variedad de propiedades físicas interesantes.

Esto es debido a que el elemento B puede ser un metal de transición con un estado de oxidación variable y el elemento A puede ser una tierra rara o un elemento con un par de electrones no compartido. La naturaleza eléctrica de los pirocloros varía desde un sistema aislante pasando a semiconductor y finalmente a un comportamiento metálico; unos pocos compuestos muestran una transición de semiconductor a aislante.

I.4.2.1. Estructura cristalográfica.

La formula general de los óxidos de tipo pirocloro se puede escribir como $A_2B_2O_6O'$ con cuatro átomos distintos, cristalográficamente no equivalentes. El grupo espacial del pirocloro ideal es $Fd-3m$ con 8 moléculas por celda unidad ($Z=8$). La estructura está compuesta por dos tipos de cationes con coordinación poliédrica. Los cationes A (con un radio iónico $\sim 1 \text{ \AA}$) presentan una coordinación óctuple a los átomos de oxígeno, dentro de escalenoedros (cubos distorsionados) que contienen seis aniones de oxígeno equidistantes (O1) y dos aniones de oxígeno adicionales (O2) a una distancia un poco más corta de los cationes A centrales^[78]. Los cationes B más pequeños (con un radio iónico próximo a 0.6 \AA) están hexacoordinados en antiprismas trigonales (octaedros distorsionados) con los seis aniones de oxígeno (O1) a la misma distancia del catión B central. Por tanto, la estructura cristalina se puede definir como una red de octaedros distorsionados $B(O1)_6$, que comparten vértices con ángulos B-O1-B cercanos a 130° , formando un sistema de túneles interconectados que se puede considerar como la columna vertebral de la estructura (Figura I.13)

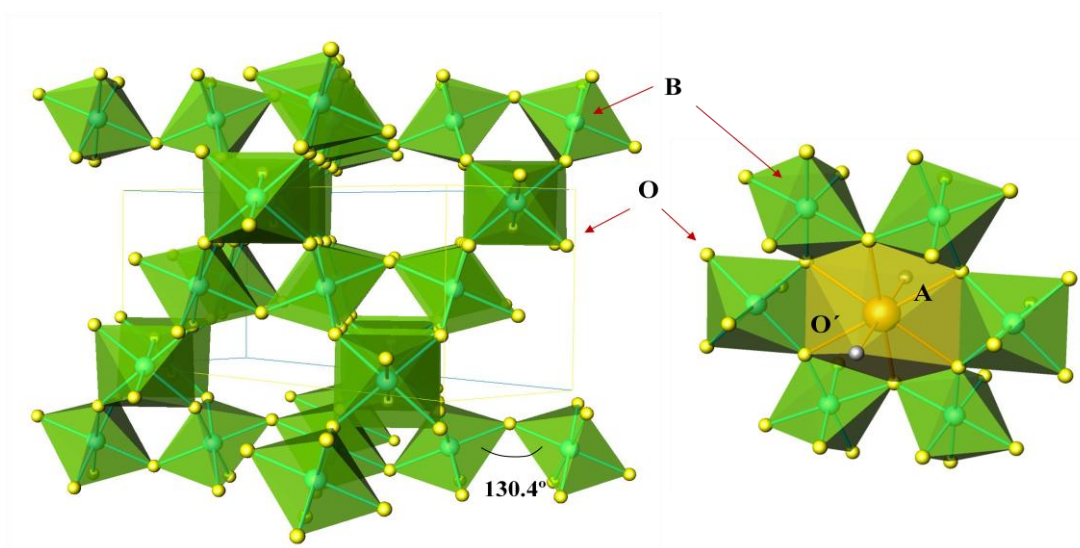


Figura I.13. Estructura tipo pirocloro con formula general $A_2B_2O_6O'$

El grupo espacial $Fd-3m$ tiene dos posibles opciones para el origen. Una se refiere al centro del origen $-3m$, mientras que la otra se refiere a $-43m$ como el origen; comúnmente el cation A es elegido como el origen. La estructura pirocloro tiene sólo un parámetro posicional y un parámetro u de oxígeno; la localización de los átomos, la simetría, y la coordinación atómica de la estructura pirocloro se resume en la Tabla I.2.

Tabla I.5. Datos de la estructura pirocloro $A_2B_2O_6O'$ (Con origen en la posición A)

| <i>Ion</i> | <i>Localización</i> | <i>Simetría</i> | <i>Coordenadas</i> |
|------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| 16A | 16c | $-3m (D_{3d})$ | (0,0,0) |
| 16B | 16d | $-3m (D_{3d})$ | ($1/2, 1/2, 1/2$) |
| 48O | 48f | $mm (C_{2v})$ | ($u, 1/8, 1/8$) |
| 8O' | 8a | $-43m (T_d)$ | ($1/8, 1/8, 1/8$) |

El valor del parámetro desconocido del oxígeno u puede ser determinado por métodos de difracción de rayos x o por neutrones; en otros casos el valor de u se ha deducido de los parámetros de red y asumido las distancias de enlace teniendo en consideración la geometría de la estructura cristalina^[79,80]. A pesar de que muchas composiciones de pirocloros cristalizan en una estructura cúbica, en algunos casos se observan desviaciones de la simetría cubica a la tetragonal, romboédrica y triclinica. Los parámetros de red generalmente son $\sim 10 \text{ \AA}$, mientras que el parámetro u se encuentra en un rango de 0.441 a 0.395 (con el ion A elegido como origen). Las distancias más cortas A-O y B-O en los pirocloros están generalmente cerca de las distancias de enlace promedio que se encuentran en los óxidos binarios o ternarios en donde A o B poseen una coordinación óctuple o séxtuple respectivamente.

I.4.3.2. Descripción de la estructura pirocloro.

La estructura pirocloro ha sido descrita de varias maneras diferentes, varias de ellas surgen debido a la coordinación poliédrica de los cationes A y B que cambian la forma con el valor del parámetro u . Bystrom^[81] y col.^[82,83] describen los pirocloros como un entramado de octaedros BO_6 coordinados por las esquinas con los átomos A completando la celda unidad. Aleshin y Roy^[84] y Longo y col.^[85,86] describen los

piroclores en base a una celda unidad deficiente tipo fluorita. Las descripciones más generalizadas son:

- Redes interpenetradas de octaedros BO_6 y cadenas $\text{A}_2\text{O}'^{[87]}$ o de tetraedros A_4 y $\text{B}_4^{[88]}$ con los oxígenos situados convenientemente dentro o fuera.
- Una estructura en términos de capas distorsionadas de unidades BO_6 del tipo hexagonal tungsteno-bronce paralelas a $[111]$ y unidas por la intervención de capas de octaedros BO_6 ampliamente espaciadas^[89].
- Aquellos derivados de AgSbO_3 o del tipo $\text{MgCu}_2^{[90]}$.

El oxígeno O1 no es esencial para la estabilidad de la estructura, y puede faltar, total o parcialmente, como en $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ (o AgSbO_3). La estabilidad de la subred covalente B_2O_6 es tal que incluso pueden faltar la mitad de los átomos A, como en el caso de $\text{ASbTeO}_6^{[91]}$ o $(\text{H}_3\text{O})\text{SbTeO}_6^{[92]}$.

I.5. Estado actual de las SOFC y motivación.

Actualmente, la reducción de la temperatura de funcionamiento al rango de 500-850 °C de las pilas de combustible de óxido sólido, manteniendo unos valores de rendimiento alto (durabilidad, potencia,...) es uno de los requisitos principales para una comercialización viable de las pilas de combustible de óxido sólido. En este sentido, hace falta desarrollar materiales que den lugar a mejores rendimientos a estas temperaturas, superando los problemas asociados a la cinética de la reacción electroquímica en la interfase electrodo-electrolito. Por esta razón, la búsqueda de nuevos materiales de electrodo, tanto de ánodo como de cátodo, es uno de los grandes retos de la ciencia del estado sólido aplicado al campo de las pilas de combustible.

El adecuado funcionamiento de los electrodos viene gobernado por las cinéticas de la reacción electroquímica y las propiedades de transporte del material. El uso de materiales conductores puramente electrónicos limita la reacción a los puntos de fase triple en los que el electrodo, el electrolito y el combustible o comburente se encuentran en contacto reduciendo mucho el área activa para la reacción electroquímica. Sin embargo, si en lugar de usar conductores electrónicos puros usamos conductores mixtos, iónicos y electrónicos como electrodos, el área activa se incrementa pudiéndose llevar a cabo la reacción en todo el área del electrodo en contacto con el combustible o

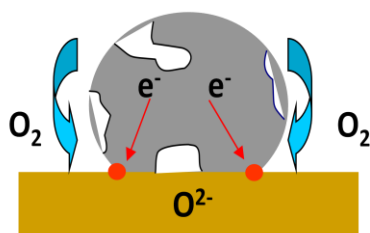
comburente (Figura I.14). Existen dos estrategias fundamentales para aumentar el área activa en la interfase electrodo-electrolito:

i) Uso de composites de materiales conductores eléctricos (electrodos) con conductores iónicos, como los del electrolito.

ii) Desarrollo de materiales de electrodo que sean capaces de conducir a la vez iones y electrones, es decir, que sean conductores mixtos iónicos y electrónicos (“mixed ionic and electronic conductors”, MIECs)^[93].

El uso de materiales conductores mixtos iónicos-electrónicos reduce problemas de compatibilidad química y mecánica favoreciendo una distribución homogénea del área electroquímicamente activa en la superficie del electrodo.

Conductores electrónicos puros



Conductores mixtos iónicos-electrónicos (MIEC)

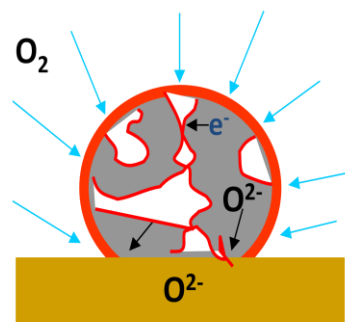


Figura I.14. Representación de las zonas activas de reducción de un cátodo (rojo), en función de su carácter puramente electrónico o conductor mixto iónico-electrónico.

Situación actual de los cátodos:

La mayor parte de los materiales MIECs pertenecen a la familia de los óxidos tipo perovskita (tipo ABO_3), óxidos de metales mixtos, en la que ambos sitios A y B pueden estar parcial o totalmente sustituidos dando lugar a una amplia gama de estequiometrias de oxígeno e interesantes propiedades de transporte. Los materiales basados en Co han sido ampliamente investigados debido a sus propiedades electroquímicas atractivas. El material más ampliamente utilizado ha sido $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)^[94], sin embargo este material, además de presentar muy altos coeficientes de expansión térmica, tiene bajos valores de conductividad eléctrica y

presenta también inestabilidad química a las temperaturas de trabajo (550-800 °C) y en presencia de CO₂. Otros materiales que han despertado un especial interés han sido los basados en LaCoO₃, que combina una excelente conductividad electrónica junto con una buena conductividad iónica^[95]. Diversos problemas con la estabilidad mecánica y reactividad con los electrolitos han llevado a investigar la sustitución en posición A y B en estos materiales. Por ejemplo, la introducción de un metal alcalino conduce a la formación de soluciones solidas La-Me-Co-O (Me= Ca, Sr, Ba) en donde la sustitución parcial de La³⁺ por Me²⁺ acarrea un aumento de la oxidación de los iones cobalto junto con un aumento significativo de la deficiencia de oxígenos^[96] mientras que la sustitución de determinados metales de transición en LaCoO₃ puede conducir a un aumento de oxígeno no estequiométrico y mejorar sustancialmente la actividad electrocatalítica de los cátodos^[97-99]. Otras perovskitas de Co ampliamente estudiadas han sido los derivados de SrCoO₃.

La fase SrCoO_{3-δ} de alta temperatura se ha mencionado que presenta una conductividad mixta, con una elevada permeabilidad de oxígeno y elevados valores de conductividad eléctrica^[100-102]. Sin embargo, a temperatura ambiente y presión normal, los óxidos SrCoO_{3-δ} muestran diferentes polimorfos en función de las condiciones de síntesis. Cuando las muestras son *quencheadas* desde la temperatura de reacción (~1000 °C) se obtiene una estructura ortorrómbica tipo brownmillerita. En esta fase metaestable las vacantes de oxígeno están ordenadas a larga distancia en capas de cadenas aisladas de tetraedros de MO₄ en zigzag, alternando con capas octaédricas^[103]. Por otro lado, cuando las muestras se enfrían lentamente desde la temperatura de reacción se obtiene un polimorfo hexagonal^[104]. La estabilización de la estructura perovskita 3C ha sido una estrategia ampliamente utilizada para obtener un conductor mixto iónico-electrónico en aire a temperaturas intermedias. Para este propósito, se han realizado varias sustituciones químicas en el sistema SrCoO₃ tanto en la posición del Sr como en la del Co. Se han obtenido muy buenos resultados con bajos niveles de dopado en la posición del Co con Nb^[105], Sb^[106,107] o Ti^[108] entre otros. Sin embargo todos estos materiales presentan una expansión térmica un poco elevada ($\geq 20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) para ser compatible con el resto de componentes habituales de las pilas de combustible.

Otros materiales derivados de las perovskitas como las fases de las familias de Ruddlesden-Popper^[109-111], u otras perovskitas de carácter laminar como RBaCo₂O_{5.5}^[112] han sido muy estudiadas debido a sus interesante propiedades de transporte, que

presentan en muchos casos propiedades anisotrópicas. Sin embargo todavía es necesario encontrar un material que cumpla con todas las especificaciones y con una adecuada durabilidad para hacer posible su comercialización. Para ello además de la búsqueda de otras estequiometrias dentro de las fases tipo perovskita es necesario buscar materiales con estructuras cristalinas alternativas.

Situación actual de los Ánodos.

El material más utilizado como ánodo es un cermet poroso de metal y cerámica, en concreto Ni/YSZ^[113], pero presenta graves inconvenientes que disminuyen la eficacia del proceso: se envenena con azufre con facilidad, lo que exige emplear combustibles (H_2 , CH_4) muy limpios; también se forman depósitos de carbono (coque) que disminuyen progresiva e irremisiblemente el rendimiento de la celda. Por esta razón se están explorando nuevos materiales anódicos de tipo cermet, que sean menos activos hacia estos procesos. Como últimas soluciones tecnológicas, se han propuesto los cermets de Cu/CeO₂, Cu/CeO₂/YSZ^[114]. El CeO₂ desempeña el papel de catalizador en el proceso de oxidación del combustible y previene la deposición de carbono.

Junto con los cermets, los candidatos potenciales para ser utilizados como materiales anódicos son los óxidos de metales de transición que pertenecen al grupo de la perovskita, descritos con la fórmula $La_{1-x}Sr_xCrO_{3-\delta}$; hasta hace poco estos compuestos se habían utilizado como interconectores en SOFC. Estos materiales muestran una conductividad mixta iónica-electrónica y son estables a bajas presiones parciales de oxígeno. Las propiedades catalíticas y de transporte de estos materiales se pueden modificar por la sustitución parcial de Cr con otros metales de transición, en $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M= Mn, Fe, Co, Ni)^[115].

También se han estudiado dobles perovskitas con la estequiometría $Sr_2B'B''O_{6-\delta}$ como conductores mixtos iónicos y electrónicos, que presentan mayor flexibilidad en cuanto al uso del combustible que los cermets habituales^[116]; los mejores rendimientos se han obtenido para las composiciones $Sr_2MnMoO_{6-\delta}$ y $Sr_2MgMoO_{6-\delta}$ ^[117,118].

Sin embargo, aún con estos nuevos ánodos sigue siendo necesaria una investigación más extensa sobre la optimización de la composición química y la microestructura así como maximizar la conductividad electrónica y mejorar de la estabilidad química en

atmósferas reductoras de otros materiales que puedan ser utilizados como ánodos en IT-SOFT.

Motivación

El objetivo y motivación fundamentales de este estudio es el diseño y puesta a punto de pilas de combustible de óxido sólido que puedan trabajar a temperaturas inferiores a 1000°C, en el rango 750-850 °C, manteniendo unas potencias de celdas adecuadas para su posible comercialización. Para ello, se pretende sintetizar y caracterizar nuevos materiales de electrodo que posean mejores prestaciones a dichas temperaturas intermedias, para finalmente probar su funcionamiento real en una celda SOFC. Para ello nos hemos propuesto los siguientes objetivos concretos:

1) Desarrollar nuevos electrodos (tanto ánodos como cátodo) para IT-SOFC que sean conductores mixtos iónicos y electrónicos que disminuyan la resistencia de polarización en la interfase electrodo-electrolito a temperaturas de trabajo intermedias manteniendo los requerimientos mecano-químicos en estos dispositivos (estabilidad química, expansión térmica y compatibilidad).

2) Evaluar y desarrollar nuevos electrodos simétricos. La fabricación de electrodos simétricos que puedan ser utilizados simultáneamente en el cátodo y en el ánodo facilitaría el ensamblaje de la celda y disminuiría problemas asociados a la compatibilidad química y mecánica de los componentes. La búsqueda de electrodos simétricos está supeditada a la estabilización de una fase con vacantes de oxígeno y conductividad electrónica que sea estable a altas temperaturas en atmósfera oxidante (aire) y reductora.

3) Realizar un estudio estructural preciso de los nuevos materiales desarrollados, que nos permita establecer una correlación entre la estructura y las propiedades de interés, para así poder entender los factores que explican dichas propiedades y ser capaces de optimizarlas. Este estudio estructural se ha realizado por difracción de neutrones en la práctica totalidad de los nuevos materiales preparados.

I.6. Economía del hidrógeno

Como ya se expuso en el Apartado I.1, el hidrógeno emerge con fuerza como vector energético, como alternativa realista a los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural), cuya combustión es responsable de los altos niveles de contaminación y del cambio climático que experimenta nuestro planeta. Así, nace el término “economía del hidrógeno” respondiendo a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica a partir de fuentes primarias renovables, servirá para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad a través de su uso en pilas de combustible^[119].

Sin embargo, durante mucho tiempo, los inconvenientes de la utilización de hidrógeno han sido claramente superiores a sus ventajas, fundamentalmente debido a los problemas asociados a aspectos de seguridad; existe una “alarma social” relacionada con el uso del hidrógeno. Recordemos por ejemplo, el desastroso incendio que se produjo en el dirigible alemán Hindenburgh en New Jersey en 1937 (Figura I.15) que actuó como detonante para considerar al hidrógeno un combustible peligroso. Un aspecto esencial para reducir la alarma social es, por tanto, almacenar el hidrógeno de forma segura.

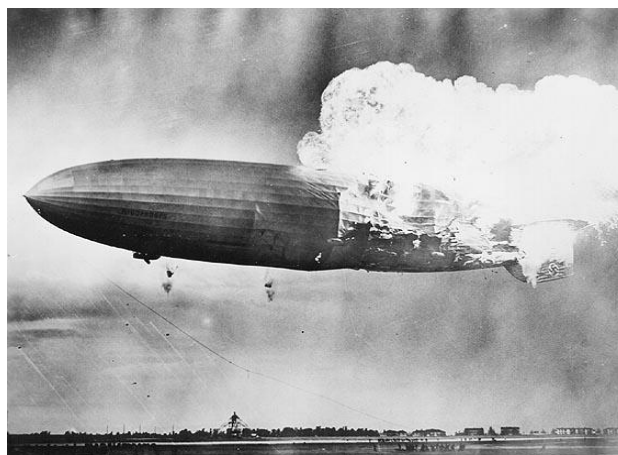


Figura I.15. Incendio del dirigible alemán Hindenburgh en New Jersey en 1937.

El hidrógeno no es una fuente de energía primaria, sino secundaria es decir, no puede extraerse de manera sencilla de la Tierra, como ocurre con los combustibles fósiles. El hidrógeno necesita ser extraído a partir de compuestos que lo contienen en la

naturaleza, principalmente agua, y esta separación requiere energía^[120]. Por tanto, el impacto medioambiental del hidrógeno dependerá de la fuente de energía empleada para su obtención. A fecha de hoy, aproximadamente el 95% de la producción del hidrógeno se realiza a partir de combustibles fósiles, mientras que sólo un 5% de la producción de hidrógeno se realiza a través de la electrólisis del agua, es decir, la separación del hidrógeno que contiene el agua mediante energía eléctrica. Por otro lado, la electrólisis del agua es posible efectuarla utilizando electricidad generada por alguna fuente primaria de energía (p. ej. eólica, solar, mareomotriz, etc.)^[121-123] sin implicar ninguna emisión de contaminantes. El uso posterior del hidrógeno como combustible, generaría energía y agua cerrándose un ciclo sostenible con el medio ambiente (Figura I.16).



Figura I.16. Esquema de la economía del hidrógeno basada en energías primarias.

Sin embargo, la utilización masiva de hidrógeno ha de ir necesariamente asociada a una drástica reducción en los costes de producción.

Barreras actuales:

Aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la implantación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales. Desde el punto de vista de la producción, hay que

considerar que los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Por ahora, los procesos basados en energías renovables no se encuentran suficientemente desarrollados y a nivel industrial su coste es muy caro. Por otro lado, para dar respuesta a una demanda global de este tipo de energía, se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para la gasolina.

El almacenamiento supone otro reto aún por resolver ya que, debido a su baja densidad energética, se necesitan enormes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética. En la actualidad se investiga en el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos. El precio actual de las pilas de combustible y su fiabilidad supone otra barrera a la aplicación masiva de esta tecnología. Además, como se ha comentado anteriormente, la seguridad es un punto clave en el desarrollo de una economía del hidrógeno ya que es un elemento altamente inflamable y potencialmente explosivo en contacto con el oxígeno de la atmósfera. El adecuado almacenamiento del mismo es por tanto vital; además se deben adoptar normativas de seguridad específicas que son diferentes a las que hoy se aplican con éxito para otros combustibles como la gasolina, el butano o el gas natural.

I.6.1. Características del hidrógeno.

La Tabla I.6 resume las densidades energéticas y las energías específicas de distintos combustibles que se utilizan en la actualidad. Desde el punto de vista energético, el hidrógeno es, de todos los combustibles, el que tiene la máxima relación energía/peso, como se puede apreciar en la Tabla I.6^[124,125]. Contrariamente, siendo el hidrógeno un gas, y además, el más liviano de los elementos, su relación energía/volumen es la mínima. En comparación con la gasolina, la densidad energética gravimétrica del hidrógeno es tres veces superior, sin embargo su densidad energética volumétrica es la cuarta parte. La energía requerida tanto para la compresión como para la licuefacción es un elemento que debe ser evaluado adecuadamente considerando las diferentes vías, en particular para su distribución^[126].

Tabla I.6. Densidades energéticas de varios combustibles utilizados en la actualidad.

| | <i>Combustible</i> | <i>Energía específica (kWh/kg)</i> | <i>Densidad de energía (kWh/l)</i> |
|---------------------|--|--|--|
| | <i>Hidrógeno (l) (20 K)</i> | 33.33 | 2.359 |
| | <i>Hidrógeno (g) (150 atm)</i> | 33.33 | 0.4490 |
| Gases (CNPT) | <i>Hidrógeno</i> | 33.33 | 0.002993 |
| | <i>Metano</i> | 11.39 | 0.00997 |
| | <i>Gas Natural (82-83% CH₄)</i> | 10.6-13.1 | 0.0088-0.0104 |
| | <i>Etano</i> | 14.42 | 0.02024 |
| | <i>Propano</i> | 12.88 | 0.02589 |
| | <i>Butano</i> | 12.7 | 0.03439 |
| Líquidos | <i>Gasolina</i> | 12 | 8.8 |
| | <i>Benceno</i> | 11.75 | 10.33 |
| | <i>Etanol</i> | 8.251 | 6.510 |
| | <i>Metanol</i> | 5.47 | 4.44 |
| Sólidos | <i>Carbón</i> | 8.717 | 15-20 |
| | <i>Madera</i> | 4.756 | (2.8-5.6) |

Para poder evaluar al hidrógeno como vector energético se deben tener en cuenta algunas de las principales ventajas que presenta, como son:

- Reservas prácticamente ilimitadas.
- Facilidad de combustión completa.
- Bajo nivel de contaminantes atmosféricos, con especial atención a la ausencia de CO₂ entre los productos de combustión.
- No es tóxico y se disipa rápidamente de espacios confinados.

Los aspectos desfavorables que aún se tienen que superar en lo concerniente al hidrógeno son varios:

- No existe libre en la naturaleza.
- Los esquemas tradicionales de obtención arrojan un balance energético negativo a lo largo del ciclo de vida.
- Elevado coste de producción.
- Escasa densidad energética por unidad de volumen.
- Problemas en la seguridad: incendio y explosión.

I.6.2 Usos potenciales del hidrógeno

Los motores de vehículos pueden ser adaptados para utilizar hidrógeno como combustible con muy pocos cambios en la tecnología del motor convencional. Quemar hidrógeno produce mucho menos polución que la gasolina o el combustible diesel. Además, el hidrógeno tiene una alta velocidad de llama, límites de flamabilidad altos, además presenta alta temperatura de detonación, y necesita menos energía para su ignición que la gasolina. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, a pesar de todas estas ventajas todavía falta un largo camino para el desarrollo de la producción del hidrógeno y la infraestructura de distribución^[127,128]. Una manera más accesible de usar el hidrógeno es a través de pilas de combustible que tiene una eficiencia 2,5 veces mayor que si se quema hidrógeno en un motor térmico.

I.7. Producción de hidrógeno.

El hidrógeno es un elemento que se halla prácticamente en todas partes, sin embargo, raramente aparece en la naturaleza en estado libre, por lo que debe ser extraído. Las diversas formas de producirlo pueden involucrar el uso de energías procedentes de hidrocarburos, aunque se tiende hacia la utilización de energías renovables (fotovoltaica, eólica,...); estas energías pueden generar la electricidad que se consume en el proceso de la electrólisis para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno^[129]. La Figura I.17 muestra algunas de las posibles formas de producción de hidrógeno mediante combustibles fósiles y energías renovables.

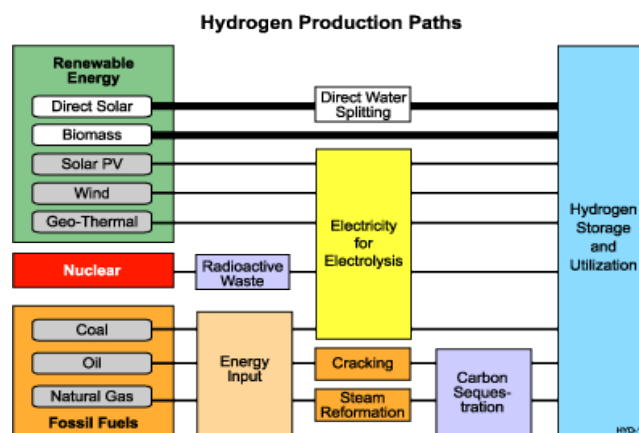
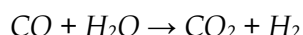
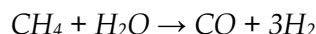


Figura I.17. Métodos de producción del hidrógeno.

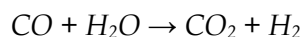
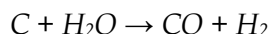
Algunos de los métodos más utilizados para la producción de hidrógeno son:

- *Materias primas fósiles:* En la actualidad, aproximadamente el 95% de la producción mundial de hidrógeno se obtiene a partir de materias primas fósiles. Todos estos métodos pasan por la obtención de gas de síntesis mediante alguno de los siguientes procesos, cuyas reacciones principales se describen a continuación:

Reformado con vapor de gas natural o hidrocarburos ligeros:

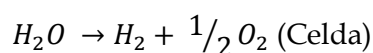
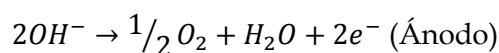


Oxidación de fracciones petrolíferas pesadas y (gasificación) carbón:



El gas de síntesis consiste en mezclas de hidrógeno, monóxido de carbono (productos principales), dióxido de carbono, vapor de agua añadido en exceso y otros productos formados en reacciones secundarias. La proporción entre los distintos componentes depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de obtención. Es necesario eliminar los componentes restantes hasta conseguir el hidrógeno de suficiente pureza para las posteriores aplicaciones, que pueden ser tan exigentes como algunas celdas de combustible que requieren valores muy altos.

- *Electrólisis:* Un proceso alternativo que actualmente supone el 5% de la producción mundial de hidrógeno es mediante electrólisis del agua a partir de fuentes de energía renovables o combustibles fósiles. Los equipos utilizados habitualmente son los electrolizadores alcalinos, que emplean como electrolito una disolución alcalina, generalmente disoluciones de hidróxido potásico. Las reacciones que tienen lugar en estos sistemas son las siguientes:



La Figura I.18 ilustra un esquema de la electrólisis del agua para la obtención de hidrógeno. Las investigaciones sobre la electrólisis clásica se dirigen al desarrollo de electrolizadores halogenados y de membrana de intercambio protónico.

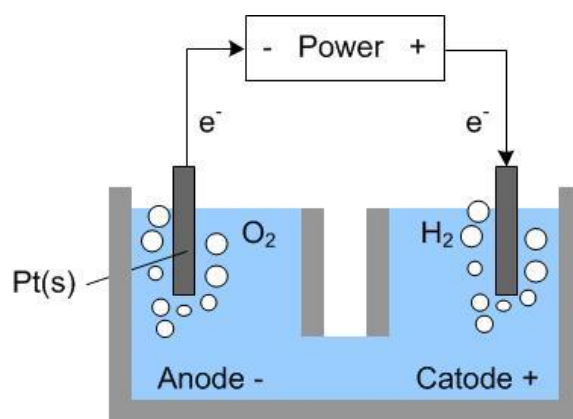
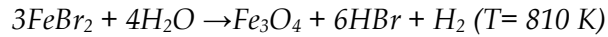
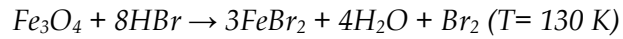
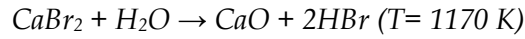


Figura I.18. Esquema de la electrólisis del agua para obtener hidrógeno.

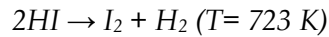
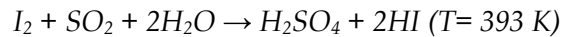
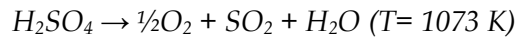
- *Gasificación de biomasa con posterior conversión:* En la misma línea de independizar la obtención del hidrógeno de las materias primas fósiles, la biomasa, al ser renovable, es una de las fuentes más prometedoras. Los estudios más avanzados se basan en su gasificación combinada con conversión basada en la reacción de desplazamiento de monóxido de carbono ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Este planteamiento está en consonancia con las líneas de investigación potenciadas por los gobiernos de las principales potencias mundiales. Como la biomasa tiene un mayor contenido en volátiles (70-86% en base seca) que el carbón (hasta un 30%), la primera etapa de pirólisis de la gasificación juega un papel más importante con la biomasa. Se produce el craqueo térmico de la fase gaseosa formada, reduciendo los niveles de alquitrán, que se gasifica en la segunda etapa del proceso mediante reacciones con oxígeno, vapor e hidrógeno. Parte del alquitrán sin convertir puede quemarse para liberar el calor necesario para las reacciones de pirolisis endotérmicas.

- *Otros métodos en desarrollo:* Ciertas algas y bacterias fotosintéticas pueden producir hidrógeno bajo determinadas condiciones. Los pigmentos en las algas absorben la energía del sol y las enzimas de las células actúan como catalizadores para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno. Otra vía en desarrollo son los ciclos termoquímicos que consisten en una combinación de reacciones químicas a alta

temperatura que producen la rotura de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno. En la actualidad se han estudiado diferentes sistemas en los que se han alcanzado eficacias que rondan el 40%. Entre las posibles combinaciones de reacciones, las más prometedoras son el proceso UT-3, desarrollado por la Universidad de Tokio^[130,131]:



Y las basadas en la descomposición del ácido yodhídrico, desarrollada por la empresa General Atomics^[132]:



I.8. Almacenamiento de hidrógeno:

Para conseguir que se generalice el uso del hidrógeno como vector energético, se debe lograr su transporte y almacenamiento de forma económica y segura. Esto supone un considerable cambio con respecto al transporte y almacenamiento de los combustibles fósiles convencionales, debido a la baja densidad energética de este gas. En la actualidad existen distintas formas de almacenar hidrógeno, tanto para aplicaciones estacionarias como para el sector del transporte, y su elección depende de diferentes factores como el proceso final en el que se vaya a emplear, la densidad energética requerida, la cantidad a almacenar y la duración del almacenamiento, la existencia de otras posibles formas de energía disponibles, los costes y necesidades de mantenimiento de la instalación, y los costes de operación. En el caso del empleo del hidrógeno como combustible para el transporte, uno de los principales problemas a resolver es la falta de los medios adecuados para su almacenamiento en el propio vehículo, cumpliendo los requisitos de seguridad, costes y las características de suministro requeridas. El Departamento de Energía de Estados Unidos establece como objetivos a conseguir en el almacenamiento de hidrógeno al menos una eficiencia en

peso (relación entre el hidrógeno almacenado y el peso del sistema de retención) del 6%, o expresado en densidad, $60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ya que un vehículo con una pila de combustible de hidrógeno necesitaría más de 3 kg de hidrógeno para una autonomía de unos 500 km^[4]. La Tabla I.7 resume los distintos métodos actuales de almacenamiento de hidrógeno y ciertas características que poseen.

Tabla I.7. Distintos métodos de almacenamiento de hidrógeno junto con varias de sus características.

| <i>Método de almacenamiento</i> | $\rho_m [\text{H}\% \text{ masa}]$ | $\rho_v [\text{kg H}/\text{m}^3]$ | $T [^\circ\text{C}]$ | $P [\text{bar}]$ | <i>Fenómeno y observaciones</i> |
|--|------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------|---|
| <i>Cilindros de gas a alta presión</i> | <2 a 10 | 10 a <40 | 25 | 130 a 800 | Gas comprimido (H_2 molecular) en cilindros de acero o material compuesto (de resistencia a tracción 2000 Mpa) |
| <i>Hidrógeno líquido en tanques criogénicos</i> | Depende del tamaño | 70.8 | -252 | 1 | Hidrógeno líquido (H_2 molecular), pérdida continua de pocos % de hidrógeno a T_{amb} |
| <i>Hidrógeno absorbido</i> | ~2 | 20 | -80 | 100 | Fisisorción (H_2 molecular) sobre materiales de gran área específica (p. ej. Carbón) totalmente reversible |
| <i>Absorción en sitios intersticiales de un metal (Hidruro metálico)</i> | ~2 | 150 | 25 | 1 | Hidrógeno (H atómico) intercalado en metal anfitrión, los hidruros metálicos trabajando a T_{amb} son totalmente reversibles |
| <i>Compuestos complejos</i> | <18 | 150 | >100 | 1 | Compuesto complejos ($[\text{AlH}_4]$ o $[\text{BH}_4]$), Desorción a temperatura elevada, absorción a altas presiones |
| <i>Metales y complejos junto con agua</i> | <40 | 150 | 25 | 1 | Oxidación química de metales con agua y liberación de hidrógeno, no directamente reversible |

A continuación se presentan los principales métodos utilizados para el almacenamiento de hidrógeno, con énfasis en las actuales tendencias que conducen a mejorar los métodos clásicos y descubrir otros nuevos, mediante el desarrollo y aplicación de nuevos materiales.

1.8.1. Almacenamiento de hidrógeno presurizado:

Dado que el hidrógeno es producido en forma gaseosa y sus aplicaciones suelen requerir que se encuentre en este estado, la vía más simple podría ser su almacenamiento a alta presión. Este método plantea cuestiones de seguridad tanto en los vehículos como en los depósitos de almacenamiento, distribución y carga de hidrógeno. Se habla de almacenamiento de gas comprimido cuando el gas se almacena bajo presiones superiores a la normal (presiones superiores a 20 MPa). Los depósitos para el almacenamiento de gas a presión difieren en sus construcciones de acuerdo al tipo de aplicación (Figura I.19).

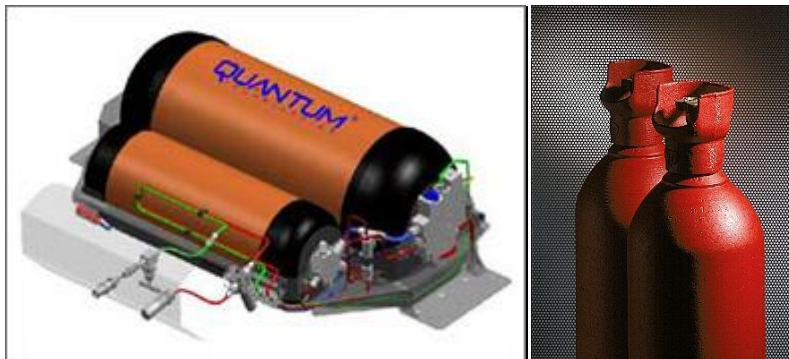


Figura I.19. Almacenamiento de hidrógeno en forma de gas.

Los depósitos estacionarios tienen un nivel de presión menor porque este tipo de almacenamiento es más barato. Los requerimientos para aplicaciones móviles la presión del depósito se incrementa hasta los 700 bares para almacenar la mayor cantidad de hidrógeno posible en un espacio restringido (por ejemplo, en un vehículo a motor). Conjuntamente con el riesgo de llevar a bordo altas presiones, se suma otra desventaja que está asociada a la energía requerida para comprimir el gas, que en la actualidad, gracias al avance en la tecnología de los compresores, está en el orden del

12 % de la energía contenida en el hidrógeno. Los depósitos a presión más comunes son de acero y por tanto bastante pesados. Los depósitos a presión más avanzados se fabricarán en materiales composites más ligeros, y cuando sea necesario almacenar grandes cantidades de hidrógeno en cavernas subterráneas con presiones de hasta 50 bar. Cuando se compara esta alternativa frente al empleo de otros combustibles, el almacenamiento de hidrógeno gaseoso en recipientes a presión no resulta competitivo debido a su baja densidad y al elevado coste de los recipientes a presión y del propio proceso de compresión del hidrógeno^[133].

1.8.2. Almacenamiento de hidrógeno licuado:

El almacenamiento de hidrógeno en estado líquido requiere alcanzar temperaturas de almacenamiento muy bajas ($T_{\text{licuef.}} = -253\text{ °C}$). La energía teórica necesaria para licuar el hidrógeno desde la temperatura ambiente es de 3,23 kWh/kg, pero el trabajo técnico es 15,2 kWh/kg, casi la mitad del valor calórico de combustión. El hidrógeno tiene la densidad volumétrica más alta cuando es licuado antes de ser almacenado.

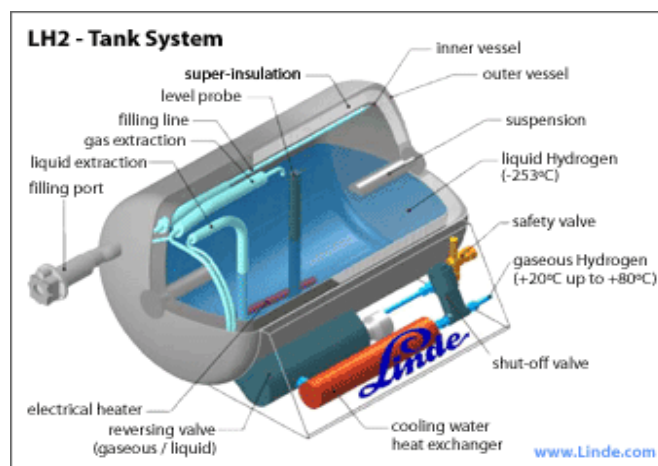


Figura I.20. Almacenamiento de hidrógeno en forma de líquido.

Los tanques para su almacenamiento son conocidos como criotankes y a día de hoy son de una muy alta calidad ya que mantienen las velocidades de transferencia dentro de unos parámetros de seguridad, fiabilidad y costes (Figura I.20). Las pérdidas resultantes del calentamiento gradual del hidrógeno líquido en el tanque (pérdidas por

evaporación) pueden limitarse. Estas pérdidas son función del tamaño, la forma y el aislamiento térmico del recipiente. Por ejemplo, para recipientes térmicos tipo Dewar esféricos de doble pared con aislamiento de vacío, las pérdidas por evaporación por día son: 0,4% para los tanques cuyo volumen es de 50 m³, 0,2% para los de 100 m³ y 0,06% para los de 20.000 m³. El almacenamiento líquido estacionario tan sólo se empleará cuando el hidrógeno realmente sea solicitado en forma líquida, por ejemplo, en las estaciones de servicio. Para todas las demás aplicaciones se debe evitar su empleo, salvo en aquellas donde el coste de hidrógeno no sea un factor crítico y éste sea consumido en cortos periodos de tiempo (por ejemplo, aplicaciones aeroespaciales)^[134,135].

1.8.3. Almacenamiento de hidrógeno por absorción:

Además del almacenamiento como gas comprimido o líquido existen otros métodos para el almacenamiento de hidrógeno como los sistemas por absorción basados en hidruros metálicos y en nanotubos de carbono. Los sistemas porosos en comparación con el medio gaseoso y líquido ofrecen la ventaja de una presión de almacenamiento de hidrógeno menor, mayor seguridad, flexibilidad de diseño y eficiencia de almacenamiento volumétrica razonable. No obstante, la tecnología no está madura todavía. Además no hay soluciones inminentes para evitar las penalizaciones en peso/coste y abordar los temas de gestión térmica con esta opción.

1.8.3.1. Combinación química. Hidruros Metálicos.

Los hidruros metálicos se basan en metales de transición y aleaciones metálicas que actúan como una esponja absorbiendo hidrógeno gaseoso. Estos hidruros se forman por reacción química bajo presión de hidrógeno liberándose calor; el H₂ es absorbido en la estructura cristalina. De modo inverso, el hidrógeno se libera cuando se aplica calor a los materiales, a través, por ejemplo del calentamiento del tanque y mediante la reducción de la presión. La molécula de hidrógeno se adsorbe primero en la superficie y después se disocia como átomos de hidrógeno. Almacenar hidrógeno en materiales sólidos es, en principio, un método alternativo de almacenamiento de gran volumen, seguro y eficaz. Cuando el hidrógeno necesita ser empleado, se libera del hidruro bajo

ciertas condiciones de temperatura y presión (Figura I.21). Este proceso puede repetirse sin pérdida de la capacidad de almacenamiento^[136]. El elemento clave es la facilidad de recuperación del hidrógeno que se refleja en la presión de disociación del material, una propiedad dependiente de la temperatura. Los hidruros metálicos se pueden clasificar en:

Hidruros metálicos intersticiales: estos hidruros ofrecen una capacidad de almacenamiento del 1.8% en peso (porcentaje de hidrógeno por peso) a 60-70°C, o hasta 3% en peso para aleaciones cuasi-cristalinas Zr-Ti-Ni, aunque con una absorción de hidrógeno reversible bastante más pobre.

Material pulverizado rico en magnesio activado: este tipo de hidruros alcanzan en laboratorio hasta un 5-6% en peso de hidrógeno a 260-280°C (1bar) pero sus cinéticas necesitan ser mejoradas.

Hidruros metálicos ligeros complejos (alanatos y sus homólogos en isoestructura): absorben 5 a 8% en peso, pero liberan hidrógeno a un ritmo muy lento.

Este tipo de almacenamiento tiene una alta capacidad por unidad de volumen. Sin embargo es bastante pesado y por tanto no se puede emplear en aplicaciones móviles. Además es muy caro debido al alto coste de los materiales. En aspectos tales como el manejo y la seguridad, el empleo de tanques de hidruros metálicos cuenta con mayores ventajas.

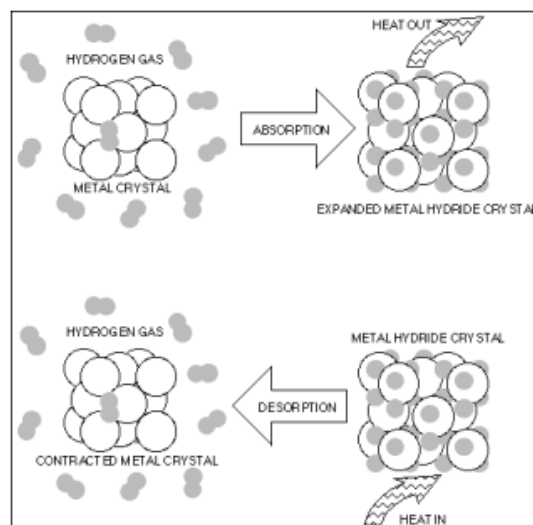


Figura I.21. Almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruro metálico.

Los recipientes de hidruro metálico para almacenar hidrógeno deben poseer dispositivos que permitan enfriar y calentar el material. Por razones prácticas y económicas las presiones de carga no deberán ser mayores que 27 bares y las de descarga no menores que 2 bares y las temperaturas no menores que 10 °C ni mayores que 100 °C, para la absorción y la desorción, respectivamente. Una de las características de los hidruros metálicos es su fragilidad y en algunos casos, el aumento de volumen de hasta un 25% respecto del material no hidrurado. Esto hace que en unos pocos ciclos de absorción-desorción se produzca una decrepitación del material transformándose en polvo con tamaño de partículas del orden de la micra, lo cual dificulta el flujo del calor, que es necesario para que el proceso sea cinéticamente eficiente. La Tabla I.8 resume algunos de los compuestos intermetálicos que forman hidruros para el almacenamiento de hidrógeno.

Tabla I.8. Algunos importantes compuestos intermetálicos formadores de hidruros.

| <i>Familia</i> | <i>Metal</i> | <i>Hidruro</i> | <i>H% masa</i> | <i>Kgr H₂ m⁻³</i> | <i>P_{eq}, T</i> |
|--------------------------------|--------------------|------------------------------------|----------------|---|--------------------------|
| <i>Elemental</i> | Mg | MgH ₂ | 7.6 | 110 | 1 bar, 573 K |
| <i>AB₅</i> | LaNi ₅ | LaNi ₅ H _{6.5} | 1.37 | 115 | 2 bar, 298 K |
| <i>AB₂</i> | ZrV ₂ | ZrV ₂ H _{5.5} | 3.01 | | 10-8 bar, 323 K |
| <i>AB</i> | FeTi | FeTiH _{1.9} | 1.89 | 112 | 5 bar, 303 K |
| <i>A₂B</i> | Mg ₂ Ni | Mg ₂ NiH ₄ | 3.59 | 97 | 1 bar, 555 K |
| <i>AB₂ (b.c.c.)</i> | TiV ₂ | TiV ₂ H ₄ | 2.6 | | 10 bar, 313 K |

I.7.3.2. Adsorción en sólidos porosos (nanoestructuras de carbono)

Dependiendo de la presión y temperatura aplicada, el hidrógeno puede ser adsorbido y almacenado de modo reversible sobre superficies solidas como resultado de la fisisorción (fuerzas de Van der Waals). Materiales con una gran área específica como los carbonos nanoestructurados y los nanotubos de carbono son substratos adecuados para la fisisorción. Hace unos años se descubrió que se podía almacenar grandes cantidades de hidrógeno en estructuras de grafito microscópicamente pequeñas con forma de tubo, alcanzando almacenamientos de hasta el 60% en peso (Figura I.22). Analizando los resultados de la investigación de los últimos años, se observan datos contradictorios con respecto al almacenamiento reversible de hidrógeno en nanotubos

de carbono. Se necesitan avances científicos y técnicos que rectifiquen el alto potencial de esta tecnología. La cantidad de hidrógeno fisisorbido a temperatura ambiente y presiones de hasta 35 MPa es inferior al 0,1% en peso para cualquiera de las nanoestructuras estudiadas, lo que cuestiona su utilidad potencial [137-139].

Las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de los nanotubos no están todavía completamente exploradas ni entendidas. Sin embargo hay interés científico particularmente en los nanotubos de pared única o “single walled nanotubes” que podrían ser un medio prometedor para el almacenamiento seguro de hidrógeno. La mayoría de los investigadores coinciden en que se deben emprender investigaciones en el desarrollo de métodos para mejorar el comportamiento de desorción y la adecuada caracterización de estos materiales. Procedimientos como el “ball milling” parecen incrementar el número de defectos y pueden dar lugar a estructuras altamente defectuosas donde el hidrógeno es débilmente adsorbido de forma química y fácilmente liberado.

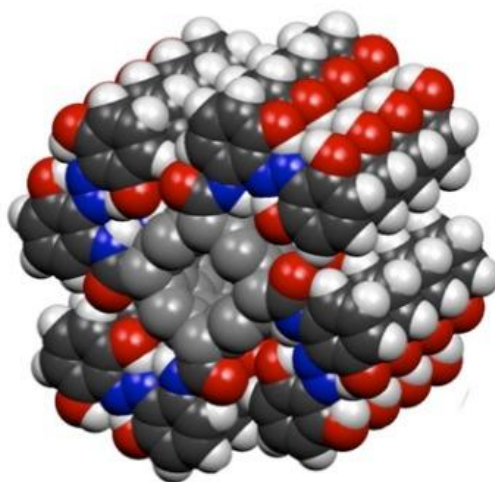


Figura I.22. Almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono.

1.8.4. Otros medios.

- *Microesferas de vidrio.* Se pueden emplear pequeñas esferas de vidrio huecas para almacenar hidrógeno de modo seguro. Estas esferas de vidrio se calientan, la permeabilidad de sus paredes se incrementa, y se llenan por inmersión en gas hidrógeno de alta presión. A continuación, las esferas se refrigeran hasta temperatura

ambiente y el hidrógeno queda retenido en su interior. Un incremento posterior en la temperatura libera el hidrógeno encerrado en estas esferas. El desafío reside en comprender como activar/desactivar todo el proceso. Tiene el potencial de ser un medio de almacenamiento de hidrógeno portátil, seguro (contienen hidrógeno a muy baja presión), económico y recargable/reciclable.

- *Nanotubos de nitruro de boro.* Son aproximadamente equivalentes a los nanotubos de carbono en término de ventajas, pero se basan en nitruros de boro en lugar de carbono. Están actualmente siendo investigados para verificar su alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno y entender mejor los mecanismos adsorción/desorción.
- *Medio de almacenamiento químico (metanol, amoníaco,...).* El hidrógeno se encuentra en compuestos químicos estables y puede entonces ser liberado por una reacción de la naturaleza adecuada, de la cual depende el tipo de compuesto de almacenamiento. En este caso el hidrógeno se produce bajo demanda mediante varias técnicas como el craqueo del amoníaco, la oxidación parcial o el craqueo de metanol, y no hay necesidad de almacenamiento del hidrógeno como tal.

I.9. Consecuencias sociales y económicas del hidrógeno

El uso del hidrógeno posibilita una enorme redistribución del poder económico, lo que acarrea consecuencias trascendentales para la sociedad y por tanto el actual flujo de energía, controlado por las empresas petrolíferas y las empresas de servicios, quedará obsoleto. En la nueva sociedad, todo ser humano podrá convertirse en productor además de consumidor de su propia energía, lo que se denomina como 'generación distribuida. Cuando millones de usuarios finales conecten sus pilas de combustible a las redes de energía de hidrógeno que utilizarán los mismos principios de diseño y tecnologías inteligentes, como ha sucedido con los combustibles fósiles, podrán comenzar a compartir energía, creando una nueva forma descentralizada de su uso. En la economía del hidrógeno, hasta el automóvil será una 'central eléctrica con ruedas, con una capacidad generadora de 20 kW. Dado que la mayor parte del tiempo el coche está estacionado, se podrá enchufar, durante el tiempo que no se utilice, a la casa, a la oficina o a la principal red interactiva de electricidad, y proporcionar electricidad extra a la red. Con que solo el 25% de los conductores utilizasen sus coches como centrales eléctricas para devolver energía a la red, se podrían eliminar todas las centrales eléctricas del país. El hidrógeno tiene el potencial de poner fin a la dependencia que el

mundo tiene del petróleo y sus consecuencias. Además, dado que es tan abundante y existe en todas las partes del mundo, todos los seres humanos dispondrían de energía, convirtiéndose en el primer sistema energético verdaderamente democrático de la historia.

I.10. Estado actual de los hidruros metálicos y motivación.

Los hidruros metálicos de las familias AB_5 , AB_2 y AB , donde A es una tierra rara y B es un metal de transición, son una de las alternativas más prometedoras para el almacenamiento del hidrógeno debido a su seguridad intrínseca, la alta densidad volumétrica y ciclabilidad. Sin embargo, para aumentar la capacidad, es necesario encontrar nuevos materiales constituidos por elementos ligeros como el magnesio. El magnesio es un elemento ligero, abundante y bastante barato que posee una capacidad de almacenamiento de hidrógeno que puede alcanzar un valor del 7.6% en peso^[140]. Se trata por tanto de un material atractivo para el transporte y almacenamiento de hidrógeno que pueda ser luego utilizado como combustible limpio en producción de energía^[141].

Las principales desventajas del magnesio son sus cinéticas lentas de absorción (y desorción) del hidrógeno, altas temperaturas necesarias ($>400^\circ\text{C}$) para la desorción y alta reactividad con el oxígeno^[142]. La difusión de hidrógeno en el hidruro de Mg es también muy lenta, lo que genera pasivación por hidruros cuando se intenta formar MgH_2 a partir de Mg y H_2 gaseoso. Actualmente se está trabajando para mejorar su comportamiento, basándose en la adición de elementos o compuestos catalizadores mediante aleado mecánico con molino de bolas, que producen un polvo muy fino de un material nanoestructurado que mejora en forma considerable la cinética y permite bajar la temperatura de desorción, sin empeorar apreciablemente la capacidad (~ 5 a 6 % en masa). Recientemente, en los aspectos cinéticos, se han producido progresos significativos usando polvos nanocristalinos de hidruro de magnesio producidos por molienda mecánica. Por esta razón, se han buscado aleaciones de magnesio más útiles desde el punto de vista práctico, principalmente intermetálicos y aleaciones del sistema Mg-Ni^[143,144].

Motivación:

El objetivo y motivación fundamentales del presente estudio es explorar la formación de nuevos hidruros complejos a partir de hidruros simples, utilizando métodos de síntesis como la alta presión o el molido mecánico; se trata de ciertas aleaciones metálicas de elementos ligeros con interés potencial en el campo del almacenamiento de hidrógeno. En los hidruros metálicos que se han descrito como posibles materiales para almacenamiento de hidrógeno, el factor clave para conseguir una adecuada reversibilidad de los hidruros es el dopado químico de determinadas composiciones (por ejemplo MgH_2) con ciertos elementos de transición (Ni, Na, Li,...). La localización de los átomos de hidrógeno en posiciones vacantes o intersticiales es también clave para interpretar los procesos de absorción/desorción y será nuestra principal contribución mediante la técnica de difracción de neutrones.

-
- [1] Richard A. Kerr, *Science*, **281** (1998) 1128
- [2] M.K. Hubbert, *Science*, **109** (1949) 103
- [3] *Foro de Naciones Unidas para el Cambio Climático*, www.unfccc.int
- [4] DOE (2004) DOE Hydrogen Program; FY 2004 *Annual Progress Report*. U.S. Department of Energy; Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Washington.
- [5] *National Center for Atmospheric Research*. (2001)
- [6] *Ministerio de industria, turismo y comercio*, www.minertur.gob.es/energia/desarrollo/
- [7] G. Acres, *J. Power Sources*, **100** (2001) 60.
- [8] A.E. Lutz, R.S. Larson, J.O. Keller. *Inter. J. of Hydrogen Energy* **27** (2002) 1103.
- [9] B.D. McNicol, K.R. Williams. *J. Power Sources* **100** (2001) 47.
- [10] W.R. Grove, *Philos. Mag. Ser. 3* (**14**) (1839) 43-45.
- [11] C.F. Schönbein, *Philos. Mag. Ser. 3* (**14**) (1839) 43.
- [12] W.R. Grove, *Philos. Mag. Ser. 3* (**21**) (1842) 417.
- [13] S.C. Singhal, K. Kendall, "High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", Elsevier Science (2003).
- [14] S.P.S. Badwal, K. Foger, *Ceramics International*. **22** (1996) 257-265.
- [15] N.Q. Minh, *Solid State Ionics*. **174** (2004) 271.
- [16] J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", John Wiley & Sons Ltd (2003)
- [17] B.C.H. Steele, *Ceramic International*. **19** (1993) 269-277.
- [18] O. Yamamoto, *Electrochim. Acta*. **45** (2000) 2423.
- [19] F.C. Handbook, U.S. Department of Energy, (Morgantown) (2002).
- [20] B.C.H. Steele, A. Heinzel. *Nature*. **414** (2001) 345.
- [21] R.M. Ormerod *Chem. Soc. Rev.* **32** (2003) 17-28.
- [22] N.P. Brandon, S. Skinner, B.C.H. Steele. *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 183.
- [23] P.L. Garcia-Ibarra et al. *Tecnologías energéticas e impacto ambiental. Capítulo 23: Pilas de combustible*. McGraw-Hill, Madrid, (2001).
- [24] J.C. Ruiz-Morales, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. Nuñez Coello, B. Ballesteros Pérez, J. Canales-Vázquez, P. Gómez-Romero, *An. R. Soc. Esp. Quím.* **102** (2006) 22.
- [25] W. Nernst, *Zeitung Elektrochemical*. **6** (1899) 41-43.

- [26] W. Schottky, *Wiss. VerOff Siemens Werken* **14** (1935) 1.
- [27] E. Bauer, H. Preis, *Z. Elektrochem.* **43** 727 (1937)
- [28] W.E. Tragert, R.L. Fullman, R.E. Carter, *Patente U.S* **3138490** (1964)
- [29] W. Oser, *Patente US.* **3281273** (1966)
- [30] R.J. Ruka, J. Weissbart. *Patente US.* **3400054** (1968)
- [31] H.S. Spacil. *Patente US.* **3503809** (1970)
- [32] E.F. Sverdrup, A.D. Glasser, D.H. Archer, *Patente US.* **3558360** (1971)
- [33] D.B. Meadowcroft, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **2** (1969) 1225.
- [34] A.E.d.P.d. Combustible.
- [35] N.Q. Minh, T. Takahashi. *"Science and Technology of Ceramic Fuel Cells"*, Elsevier Science (1995).
- [36] B.C.H. Steele, A. Heinzel. *Nature.* **414** (2001) 345
- [37] B.C.H. Steele, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1053.
- [38] K. Zheng, B.C.H. Steele, M. Sahibzada, I.S. Metcalfe. *Solid State Ionics.* **86** (1996) 1241.
- [39] H.L. Tuller, A.S. Nowick, *J. Electrochem. Spc.* **122** (1975) 255.
- [40] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 3801.
- [41] S.A. Kramer, H.L. Tuller, *Solid State Ionics* **125** (1995) 15.
- [42] H.S. Spacil. *US Patent* **3558360 3** (1970) 360.
- [43] K.V. Jense, R. Wallerberg, I. Chorkendorff, M. Mogensem. *Solid State Ionics.* **160** (2003) 27.
- [44] A. Martinez-Arias, D. Gamera, M. Fernandez-Garcia, X.Q. Wang, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez. *J. Catalisis.* **240** (2006) 1.
- [45] A. Gayen, K.R. Priolkar, A.K. Shukla, N. Ravishankar, M.S. Hedge. *Mat. Res. Bull.* **40** (2005) 421.
- [46] J.C. Ruiz-Morales, P. Nuñez, R. Puchanan, J.T.S. Irving. *J. Electroch. Soc.* **150** (2003) 8.
- [47] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1805.
- [48] S. Charojrochkul, K-L. Choy, B.C.H. Steele. *Solid State Ionics.* **110** (1999) 107.
- [49] N.Q. Minh, T. Takahashi. *"Science and Technology of Ceramic Fuel Cells"*, Ed. Elsevier. (1995).
- [50] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *Mat. Sci. Eng A.* **348** (2003) 227.
- [51] O. Costa-Nunes, R.J. Gorte, J.M. Vohs. *J. Power Sources.* **141** (2005) 241.
- [52] J. Wu, X. Lui, *J. Mater. Sci. Technol.* **26** (2010) 293.

- [53] S.C. Singhal. *Solid State Ionics*. **152-153** (2002) 405-410.
- [54] *Siemens Westinghouse*, www.siemenswestinghouse.com
- [55] F. Zeghers, S.C. Singhal, H. Iwahara. *Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Eds. (1991) 25-33.
- [56] K. Kendall, "Proceedings of the International Forum on Fine Ceramics", Japan Fine Ceramics Center. (1992) 143-148.
- [57] H. Mori, N. Hisatome, K. Ikeda, K. Tomida, "Solid Oxide Fuel Cells VI (SOFC - VI)" (M.D.S.C. Singhal, ed.), *The electrochemical Society*, (1999) 52.
- [58] A. Okazaki, Y. Suemune. *J. of the Phys. Soc. Jap.* **16 (2)** (1961) 176
- [59] G. Shirane, H. Danner, R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **105 (3)** (1957) 856.
- [60] V.M. Goldschmidt. *Skrifter Norske Videnskaps Akademi*, Oslo, 1926.
- [61] Y. Tereoka, M. Wei, S. Kagawa. *J. Mater. Chem.* **11** (1998) 2323.
- [62] R.D. Shannon. *Acta Cryst. B.* **32** (1976) 751.
- [63] N.W. Thomas. *Acta Cryst. B.* **45** (1989) 337.
- [64] M. O'Keeffe, B.G. Hyde. *Acta Cryst. B.* **33** (1977) 3802.
- [65] H.D. Megaw, C.N.W. Darlington. *Acta Cryst. A.* **31** (1975) 161
- [66] R. Deblieck. *Acta Cryst. A.* **42** (1986) 318.
- [67] A.M. Glazer. *Acta Cryst. B.* **28** (1972) 3384.
- [68] K. Leinenweber, J. Parise. *J. Solid State Chem.* **114 (1)** (1995) 277.
- [69] P.M. Woodward. *Acta Cryst. B.* **53** (1997) 32.
- [70] C.J. Howard, H.T. Stokes. *Acta Cryst. B.* **54** (1998) 782.
- [71] Tesis Doctoral Maria Retuerto "Nuevas perovskitas dobles de metales de transición: Síntesis, estructura, magnetismo y magnetotransporte", Universidad Complutense de Madrid 2008
- [72] K.E. Stitzer, M.D. Smith, H. zur Loye. *Solid State Sciences.* **4** (2002) 311.
- [73] S. Ray, A. Kumar, S. Majumdar, E.V. Sampathkumaran, D.D. Sarma. *J. of Phys: Cond. Matter.* **13** (2001) 607.
- [74] N. Kashima, K. Inoue, T. Wada, Y. Yamaguchi. *Appl. Phys. A-Mater.* **74** (S805) (2002) 1.
- [75] U. Amador, C.J.D. Hetherington, E. Moran, M.A. Alario-Franco. *Solid State Chem.* **96 (1)** (1992) 132
- [76] K. Yoshii, H. Abe, M. Mizumaki, H. Tanida, N. Kawamura. *J. Alloy Comp.* **348 (1-2)** (2003) 236.

- [77] M.J. Davis, S.J. Mugavero III, K.I. Glab, M.D. Smith, H.C. zur Loye. *Solid State Sci.* **6** (2004) 413.
- [78] M.T. Causa, G. Alejandro, M. Tovar, P.G. Pagliuso, C. Rettori, S.B. Oseroff, M.A. Subramanian. *Journal of Applied Physics*, **85** (8) (1999) 5408–5410.
- [79] R.A. McCauley. *Journal of Applied Physics*, **51** (1980) 290–294.
- [80] L. Nikiforov. *Sov. Phys.-Crystallogr.* **17** (1972) 347–349.
- [81] A. Byström. *Ark. Kemi Min. Geol.*, **18A** (1945) 1.
- [82] F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky. *Physical Review*, **98** (1955) 903–909.
- [83] O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz, Sutarno. *Canadian Journal of Chemistry*, **43** (1965) 2812.
- [84] E. Aleshin, R. Roy. *Journal of the American Ceramic Society* **45** (1962) 18.
- [85] J. Longo, P. Raccach, J. Goodenough. *Materials Research Bulletin*, **4** (1969) 191.
- [86] H. Horowitz, J. Longo, J. Lewandowski. *Materials Research Bulletin*, **16** (1981) 489.
- [87] A. Sleight. *Inorganic Chemistry*, **7** (1968) 1704.
- [88] J. Pannetier, J. Lucas. *Materials Research Bulletin*, **5** (1970) 797.
- [89] P. Darriet, M. Rat, J. Galy, P. Hagenmuller. *Materials Research Bulletin*, **6** (1971) 1305.
- [90] A. Bagshaw. *Z. Krist.*, **144** (1976) 53.
- [91] J. A. Alonso, A. Castro, I. Rasines. *Journal of Mater. Science* **23** (1988) 4103–4107
- [92] J.A. Alonso, X. Turrillas. *Dalton Transaction*, **10** (2005) 865.
- [93] A. Aguadero, L. Fawcett, S. Taub, R. Woolley, K-T Wu, N. Xu, J.A. Kilner and S.J. Skinner, *J Mater Sci.* **47** (2012) 3925.
- [94] H. Fukunaga, M. Koyama, N. Takahashi, C. Wen, K. Yamada. *Solid State Ionics* **132** (2000) 132.
- [95] F.M. Figueiredo, F.M.B Marques, J.R Frade. *Solid State Ionics* **111** (1998) 273.
- [96] A.N Petrov, V.A. Cherepanov, A.Y. Zuev. *J Solid State Electrochem.* **10** (2006) 517.
- [97] A.Y. Zuev, A.N. Petrov, A.I. Vylkov, D.S. Tsvetkov, *J Mater Sciences* **42** (6) (2007) 1901.
- [98] V.V Kharton, A.V Kovalevsky, V.N. Tikhonovich, E.N. Naumovich, A.P. Viskup. *Solid State Ionics* **110** (1998) 53.
- [99] A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, V.N. Tikhonovich, N.M. Lapchuk. *Solid State Ionics* **120** (1999) 65.
- [100] A. Esquirol, J. Kilner, N. Brandon. *Solid State Ionics.* **175** (2004) 63
- [101] S. Wang, T. Kato, S. Nagata. *Solid State Ionics* **146** (2002) 203

- [102] S. Wang, M. Katsuki, M. Dokiya, T. Hashimoto. *Solid State Ionics* **159** (2003) 71
- [103] Z.Q. Deng, W.S. Yang, W. Liu, C.S. Chen. *J Solid State Chem.* **179** (2006) 362
- [104] Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando. *Z Anorg Allge Chem.* **541** (1986) 259
- [105] W.T.A. Harrison, S.L. Hegwood, A.J. Jacobson. *J Chem Soc-Chem Commun* (1995) 1953
- [106] T. Nagai, W. Ito, T. Sakon. *Solid State Ionics* **177** (2007) 3433
- [107] P. Zeng, Z. Shao, S. Liu, Z.P. Xu. *Separ Purif Techn.* **67** (2009) 304
- [108] W. Zhou, W. Jin, Z. Zhu, Z. Shao. *Int. J Hydrogen Energy* **35** (2010) 1356
- [109] V.V. Kharton, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, V.N. Tikhonovich. *Mater Res Bull.* **34** (1999) 1311
- [110] K. Kammer, L. Mikkelsen, J.B. Bilde-Sorensen. *J Solid State Electrochem.* **10** (2006) 934
- [111] E.V. Tsipis, E.A. Kiselev, V.A. Kolotygin, J.C. Waerenborgh, V.A. Cherepanov, V.V. Kharton. *Solid State Ionics* **79** (2008) 2170
- [112] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando, *Physical Review B* **71** (13) (2004) 134414.
- [113] H.S. Spacil, *US Patent* 3 **558** (1970) 360.
- [114] S.D. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Nature* **404** (2000) 265.
- [115] J. Molenda, K. Swierczek, W. Zajac, *Journal of Power Sources* **173** (2007) 657-670.
- [116] Y. H. Huang, R. I. Dass, Z. L. Xing, J. B. Goodenough, *Science*, **312**, 254 (2006)
- [117] S.-E. Hou, J.A. Alonso, J.B. Goodenough, *Journal of Power Sources*, **195**, 280 (2010)
- [118] S.E. Hou, J.A. Alonso, S. Rajasekhara, M.J. Martinez-Lope, M.T. Fernandez-Diaz, J. Goodenough, *Chem. Mat.* **22**, 1071 (2010)
- [119] Comisión Europea. *Hydrogen energy and fuel cells. A vision of our future.* (2003) http://europa.eu.int/comm/research/energy/pdf/hydrogen-report_en.pdf
- [120] J. Rifkin, *The Hydrogen Economy.* (2002) New York: Tarcher.
- [121] R. J. Friedland y A. J. Speranza. *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review* (2002).
- [122] R. Bocci. *Workshop Environment and sustainable development: technical scientific fundamentals for a hydrogen-based economy.* Sesto Fiorentino (2003)
- [123] J. Pyle, R. Healy, R. Cortez. *Home Power* **39** (1994) 32-38.
- [124] C.J. Winter, J. Nitsch. *Hydrogen as an Energy Carrier.* (1988) New York. Springer-Verlag.
- [125] H. Audus, O. Kaarstad, and M. Kowal. *Energy Conversion Management* **38** (2008) 431-436.
- [126] F. Kreith, R. West. *Journal of Energy Resources Technology.* **126** (2) (2004) 249-257.

- [127] R. Ramachandran y R.K. Menon. *Int. J. Hydrogen Energy*, **23(7)** (1998) 593-598.
- [128] "Fuel Cell Today: Opening doors to fuel cell commercialisation" www.fuelcelltoday.com.
- [129] J.A. Botas, J.A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel G. "La economía del hidrógeno. Una visión sobre la revolución energética del siglo XXI" **9** (2005) 33-36.
- [130] M. Sakurai, E. Bilgen, A. Tsutsumi, K. Yoshida. *Int. J. Hydrogen Energy* **21 (10)** (1996) 865.
- [131] A. Raissi. *Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies*. Progress Report (2003)
- [132] K. Schultz. *Stanford Global Climate and Energy Project* (2003).
- [133] A. Züttel. *Materials Today* **6** (2003) 24-33
- [134] L. Zhou. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **9** (2005) 395-408.
- [135] A. Züttel. *Naturwissenschaften* **91** (2004) 157-172
- [136] E. Fakioğlu, Y. Yürüm y T.N. Veziroğlu. *Int. Journal of Hydrogen Energy* **29** (2004) 1371-1376.
- [137] M. Ritschel, M. Uhlemann, O. Gutfleisch, A. Leonhardt, A. Graff, C. Täschner y J. Fink. *Applied Physics Letters* **80** (2002) 2985-2987.
- [138] G.G. Tibbetts, G.P. Meisner y C.H. Olk. *Carbon* **39** (2001) 2291-2301.
- [139] M. Conte, P.P. Prosini y S. Passerini. *Materials Science and Engineering B* **108** (2004) 2-8.
- [140] M. Retuerto, J. Sánchez-Benítez, E. Rodríguez-Cañas, D. Serafini, J.A. Alonso, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 7835-7841.
- [141] H.Y. Shao, T. Liu, Y.T. Wang, H.R. Xu and X.G. Li, *J. Alloys Compd.* **465** (2008) 527-533.
- [142] J.J. Reilly and R.H. Wiswall. *Inorg. Chem.* **7** (1968) 2254-2256.
- [143] Z. Grava, M.H. Mintz, G. Kimmel and Z. Hadari. *Inorg. Chem.* **18** (1979), 3595.
- [144] H. Blomqvist, E. Rönnebro, D. Noréus, and T. Kuji. *J. Alloys Compd.* **330-332** (2002), 268-270.

Capítulo II. Métodos experimentales

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se van a describir los métodos experimentales utilizados para la preparación y caracterización de los diferentes materiales estudiados en esta Tesis Doctoral. La preparación de las muestras y la mayoría de las medidas experimentales se realizaron en el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). No obstante, la caracterización mediante otros métodos más específicos, requirió la utilización de otras instalaciones europeas; las medidas de difracción de neutrones se realizaron en el Instituto Laue-Langevin (ILL) en Grenoble (Francia) y en el Instituto Paul Scherrer (PSI) en Villigen (Suiza), mientras que las medidas de espectroscopia electrónica de barrido se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI).

II.1. Preparación química de las muestras

En este trabajo se ha realizado la síntesis de varias familias de compuestos mediante la ruta citrato-nitrato. Se utilizó una gran variedad de reactivos (óxidos, nitratos, carbonatos, etc.) dependiendo de los compuestos finales a los que se quería llegar.

Durante las síntesis de los compuestos ha sido preciso trabajar en unas condiciones oxidantes o reductoras para estabilizar los estados de oxidación correctos de los metales de transición involucrados. En estos procesos hay que sintonizar con cuidado ciertas condiciones (atmósfera oxidante o reductora, concentración y flujo de H_2 , temperatura, tiempo de tratamiento, etc.) para evitar, por ejemplo, la reducción al estado metálico de algunos de los elementos presentes en las muestras. En ciertos casos, ha de evitarse la oxidación del compuesto final cuidando las condiciones de enfriamiento; otras veces, es preciso evitar el calentamiento a una temperatura excesiva para minimizar la formación de fases binarias o ternarias, termodinámicamente muy estables, difíciles de eliminar posteriormente. En otros casos, los compuestos presentan estados de oxidación inusuales (intermedios, como Cr^{4+} , o elevados como Cu^{3+}) difíciles de sintetizar por los métodos de preparación convencionales. En algunas ocasiones, los compuestos finales son inestables, sobre todo superficialmente, y algunos de los materiales sufren una inmediata descomposición en contacto con el aire y/o con el agua, siendo necesarias unas determinadas condiciones de almacenamiento óptimo para evitar o retardar la degradación de estos productos.

II.1.1 Ruta citrato-nitrato

El proceso relacionado con la ruta sol-gel es el conocido como método Pechini^[1] o mezcla de líquidos (debe su nombre a su inventor Maggio Pechini); se basa en la preparación de precursores muy reactivos obtenidos mediante procesos que transcurren por vía húmeda. Este método ha sido amplia y satisfactoriamente utilizado para la obtención de óxidos mixtos, debido a que conduce a la formación de una estructura polimérica amorfa (resina) que atrapa entre sus cadenas todos los iones metálicos distribuidos de manera altamente homogénea.

El precursor polimérico se obtiene a partir de una solución de sales que contienen los iones metálicos (óxidos, nitratos, carbonatos, oxalatos, etc.) disueltos en ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$): un ácido orgánico polifuncional que contiene grupos alcohol y carboxílicos. En solución acuosa, mediante calefacción moderada, se forma un quelato con una textura similar a una resina polimérica que se va deshidratando y polimerizando, formando un poliéster con los iones metálicos distribuidos homogéneamente. El tamaño de las partículas es extremadamente pequeño, generalmente de entre 20 y 50 nanómetros. La Figura II.1 ilustra un esquema de la reacción propuesto por Lessing^[2].

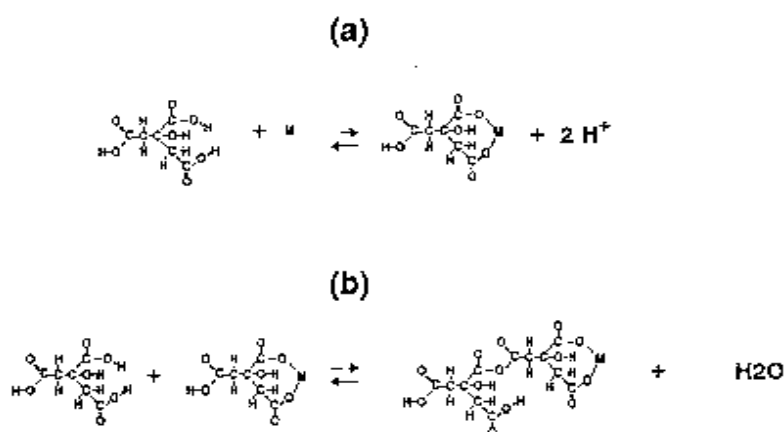


Figura II.1. Esquema de la reacción a partir de ácido cítrico: a) formación de quelato y b) polimerización con ácido cítrico^[3].

El procedimiento característico para la obtención de las muestras es el siguiente: a las cantidades estequiométricas requeridas de los diferentes reactivos, se les añade una disolución al 10% de ácido cítrico en una capsula de porcelana. A dicha disolución, se

le añaden unas gotas de ácido nítrico (solo cuando es necesario para disolver alguno de los cationes); se calienta en una placa calefactora a una temperatura entre 250 y 300 °C, y es agitada con un imán previamente introducido en la disolución (Figura II.2.a). Esta disolución de citratos y nitratos se evapora progresivamente formando una resina orgánica, en la cual los cationes están distribuidos homogéneamente.

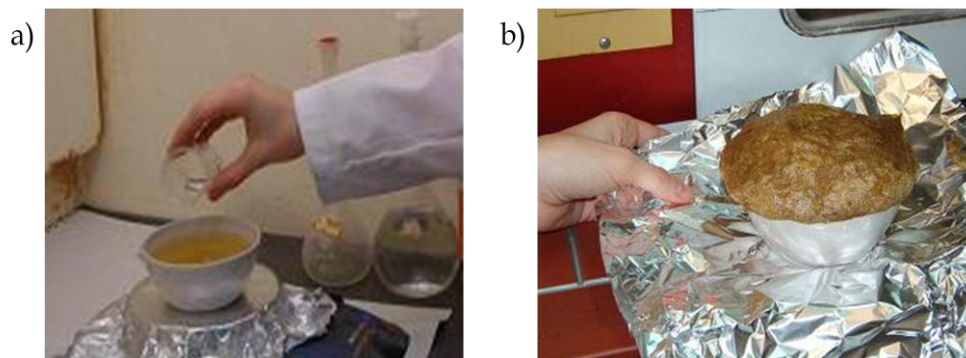


Figura II.2. Preparación de los precursores mediante el método de los citratos. a) adición del HNO_3 . b) resina seca tras el tratamiento en la estufa.

La resina se lleva a una estufa entre 2 y 4 horas a una temperatura próxima a 150 °C, hasta que se encuentra seca (Figura II.2.b). La formación y evolución de especies gaseosas da lugar, en muchos a casos, a estructuras muy porosas y voluminosas, tipo soufflé. El tratamiento final del material orgánico, su descomposición y la eliminación de vapores nitrosos, se realizó por combustión llevando la resina a mayores temperaturas siguiendo la curva temperatura frente a tiempo, representada en la Figura II.3 (en diversas ocasiones la segunda rampa no es necesaria). Este tratamiento proporciona unos precursores altamente reactivos que posteriormente se someten a diferentes procesos a temperaturas más elevadas hasta obtener los productos finales.

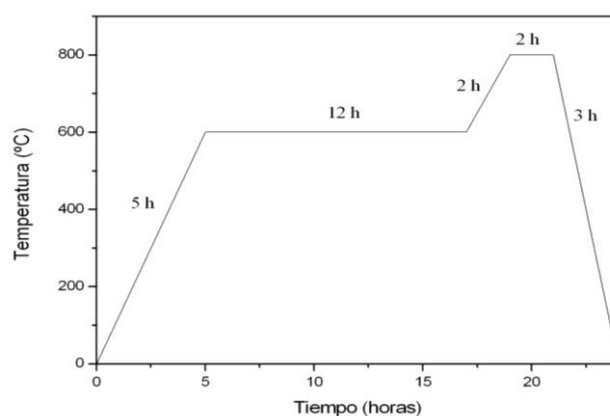


Figura II.3. Curva temperatura-tiempo empleada en la ruta citrato-nitrato

II.1.2. Hornos y atmósferas de reacción.

Los procesos de alta temperatura a los que se someten los precursores preparados por el método de los citratos se llevan a cabo en diferentes hornos y atmósferas en función de las condiciones de síntesis que requiere el compuesto final.

Se utilizaron hornos de mufla (con resistencias de Kantal y termopar tipo K), como el ilustrado en la Figura II.4.a, para los tratamientos térmicos de calcinación y síntesis en aire, que no necesiten atmósferas controladas. Igualmente, se utilizó un horno que alcanza los 1800 °C (con resistencias de carburo de silicio y termopar tipo S) para tratamientos a temperaturas muy elevadas, similar al de la Figura II.4.b.

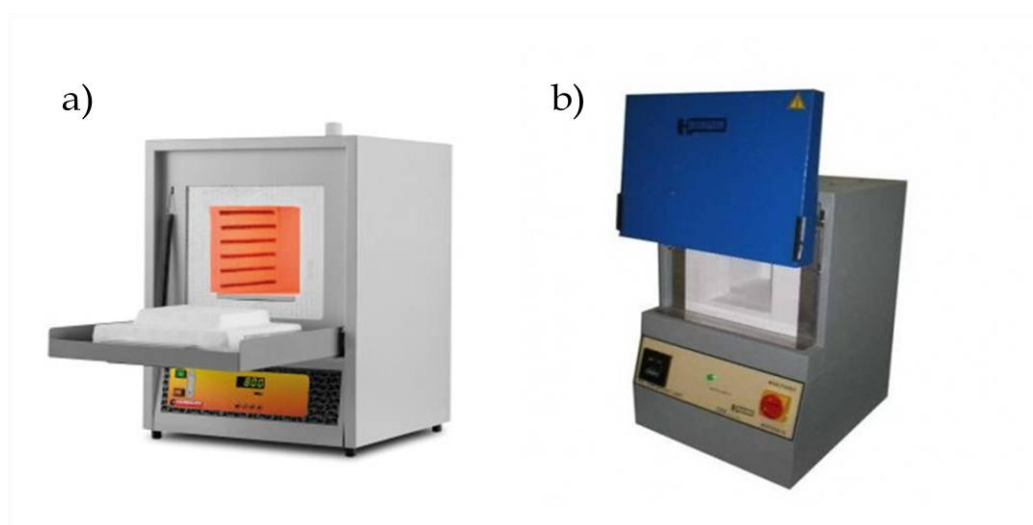


Figura II.4. a) Horno de mufla (resistencias de Kantal) y b) Horno de alta temperatura (con resistencias de carburo de silicio)

Al mismo tiempo, se empleó un horno tubular con resistencias de carburo de silicio que alcanza temperaturas de 1500 °C, para las síntesis que requieran una atmósfera controlada. La cámara de atmósfera controlada es un tubo de alúmina compacta cerrada por los dos extremos con dos tapas que aíslan la atmósfera en el interior (Figura II.5.a). Este tubo debe ser poco poroso para que sea lo menos permeable posible al aire y se mantenga la atmósfera de síntesis; se trata de un tubo de alúmina sinterizada con una densidad del 98%.

Las tapas laterales incluyen una entrada y una salida para el gas. Para eliminar el aire existente en el interior del horno, se hace pasar el gas durante varios minutos antes de iniciar la rampa de calentamiento. Como medida de seguridad, para evitar reflujos de

aire se ha instalado en la salida del horno un sistema de burbujeo en aceite de silicona; entre el frasco lavador de gases que contiene el aceite y el horno es necesario poner otro frasco lavador para que en el caso de reflujos el aceite no alcance al horno.

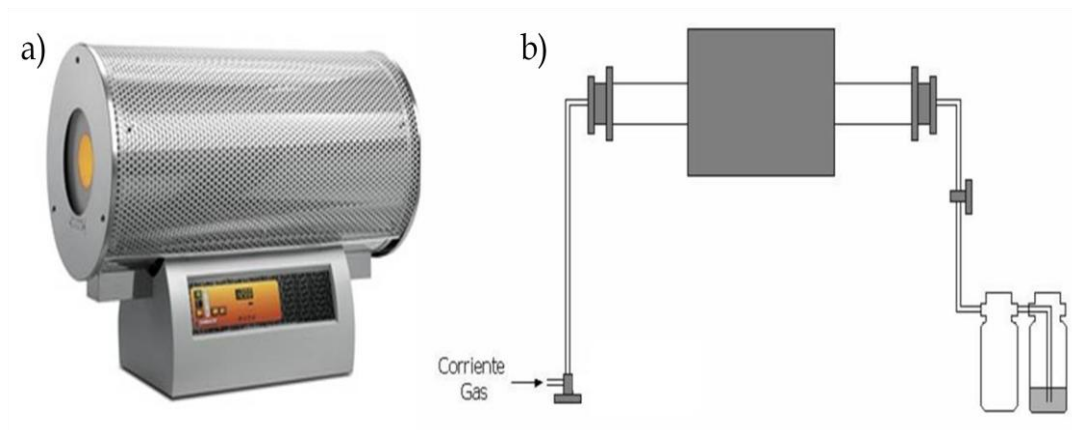


Figura II.5. a) Horno tubular de la marca Carbolite. b) Esquema del horno tubular con el circuito de gases.

Un esquema del sistema utilizado se muestra en la Figura II.5.b. La atmósfera utilizada habitualmente es H_2/N_2 (5%/95%), para la que se utilizarán navetas de alúmina aptas para trabajar hasta 1400 °C.

II.1.3. Tratamiento a alta presión de oxígeno

Varios de los materiales obtenidos se trataron a alta presión de oxígeno en un horno modelo HPS 3210 de la firma MORRIS como el que se ilustra en la Figura II.6. El objetivo es introducir un mayor contenido de oxígeno intersticial lábil en la estructura dando lugar al material requerido. Para ello, los polvos se introdujeron en una cápsula de oro capaz de soportar las condiciones oxidantes del tratamiento. La cápsula se colocó en el interior de un reactor de Inconel capaz de aguantar las condiciones de presión y temperatura (200 bar/900 °C) de tratamiento.

La temperatura se regula con un controlador Eurotherm 818P y la presión se monitoriza *in situ* con un transductor piezoeléctrico acoplado a un visor Eurotherm 842. Se introduce la presión inicial estimando que la presión final será incrementada en función de la temperatura de trabajo de acuerdo con un ábaco obtenido

experimentalmente. Como medida de seguridad el horno esta blindado exteriormente y dispone de una válvula de seguridad que libera el oxígeno en caso de se produzca una sobrepresión.



Figura II.6. Horno MORRIS utilizado para los tratamientos térmicos a alta presión de oxígeno

II.1.4. Síntesis bajo presión hidrostática

Al añadir presión como parámetro adicional de síntesis, se amplía considerablemente la posibilidad de generación de nuevas fases de carácter meta-estable dentro del diagrama de presión-temperatura-composición. En este trabajo, se ha empleado la síntesis bajo presión para la formación y estabilización de hidruros que en condiciones de presión ambiente son inaccesibles.

Prensa hidrostática de tipo “pistón-cilindro”

Se ha utilizado una prensa hidrostática de alta presión del tipo “pistón-cilindro” de la marca Rockland Research Co. (Figura II.7.a). Esta prensa nos permite preparar unos 500-1000 miligramos de muestra a presiones entre 2-3.5 GPa y a temperaturas de hasta 1400 °C. Los reactivos iniciales se mezclan y se muelen hasta que adquieren una gran uniformidad. Después se introducen en una cápsula sellada de oro (también se puede utilizar: Pt, Cu o Mo) de 8 mm de diámetro y 10 mm de longitud (Figura II.7.b). La cápsula de oro, después de ser sellada, se envuelve en fibra de vidrio y se coloca en el interior de un cilindro de grafito que actúa como microhorno y se completa el volumen con dos barras de MgO, una superior y otra inferior (Figura II.7.b).

La fibra de vidrio y el MgO se usan como aislantes eléctricos para prevenir cualquier contacto eléctrico entre la cápsula de oro y el cilindro de grafito. El cilindro de grafito se cierra con una tapa inferior del mismo material. Este conjunto se introduce en dos cilindros de pírex que isostatizan la presión en torno a la cápsula de oro; todo ello se rodea por una lámina de Pb lubricada con MoS₂, que facilita la extracción del conjunto de la prensa una vez sintetizada la muestra. Después de añadir MoS₂, se introduce el conjunto en la cámara de presión de CW. La Figura II.8 muestra un esquema del conjunto.

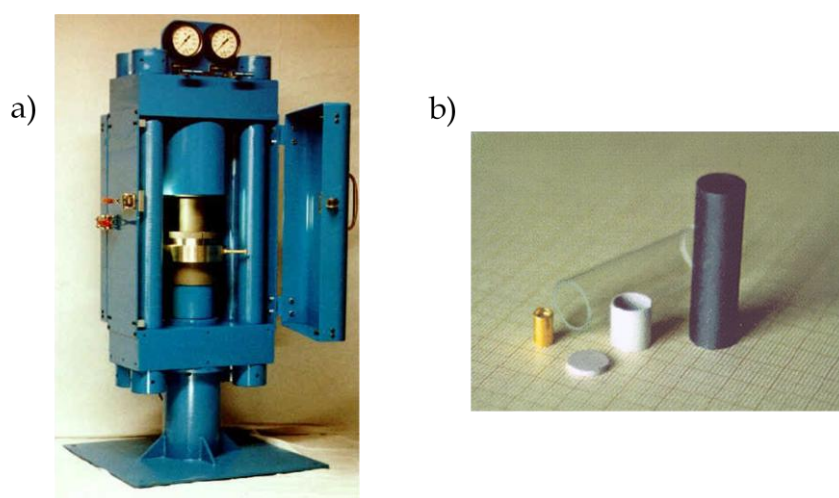


Figura II.7. a) Foto de la prensa hidrostática de alta presión del tipo “pistón-cilindro” de la marca Rockland Research Co. b) Cápsula de oro, tubo de grafito y pirex.

Una vez colocada la muestra en la cámara de presión, se coloca el pistón y el contrapistón de carburo de wolframio, el circuito de refrigeración y los contactos eléctricos, que alimentan con baja tensión (~ 6 V) y una corriente elevada (~ 300 A) el microhorno, que permite calentar la muestra. Se cierra la cámara y se va aplicando presión lenta y progresivamente para minimizar tensiones internas en el conjunto pistón-cilindro, ambos de CW. Cuando se ha suministrado la presión final se procede a calentar la muestra, con una rampa de 50 °C \cdot min⁻¹.

La corriente pasa desde el pistón superior al inferior a través del cilindro de grafito, que actúa como calefactor por efecto Joule. A través de la fibra de vidrio el calor se transmite a la cápsula de oro que homogeniza la temperatura alrededor de la muestra. La temperatura se mide con un termopar de Pt-Pt/Rh. La muestra se mantiene a alta presión y temperatura durante aproximadamente una hora. Al terminar la síntesis la

corriente se disminuye rápidamente y la muestra en pocos segundos se encuentra a temperatura ambiente (quenching) debido al circuito de refrigeración. La presión se va disminuyendo muy lentamente para evitar la fractura de los pistones. Tras bajar completamente la presión se abre la cámara y con sumo cuidado se extrae el conjunto. Se elimina el grafito, el pírex, y la fibra del vidrio que se encuentra alrededor de la cápsula de oro y se abre para extraer la muestra. Las muestras obtenidas por esta técnica son policristalinas y generalmente están bien cristalizadas.

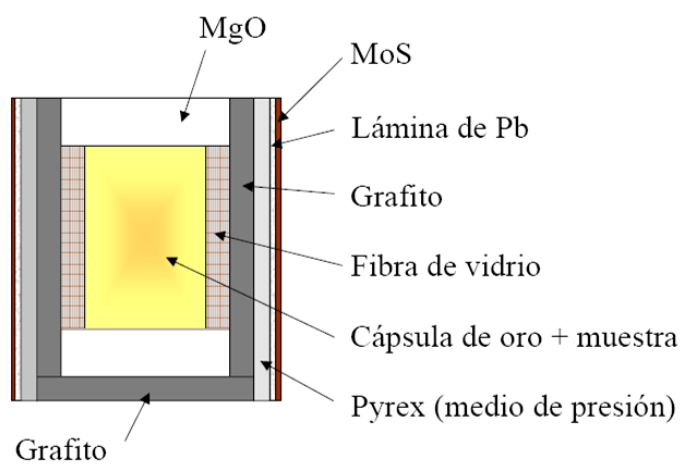


Figura II.8. Sección del conjunto, con la capsula de oro, a introducir en la prensa para la preparación de la muestra.

II.1.5. Molino planetario de bolas

Los molinos planetarios de bolas, además de realizar los procesos clásicos de trituración y mezcla, pueden usarse para todas aquellas aplicaciones en las que se deben obtener granulometrías muy finas. Los molinos cumplen con todos los requisitos para la molienda coloidal y cuentan con el rendimiento energético necesario para efectuar aleaciones mecánicas. La fuerza centrífuga extremadamente alta de estos molinos planetarios de bolas hace que se genere una energía de trituración muy alta, que se traduce en tiempos muy cortos de molienda.

Los recipientes de molienda se encuentran colocados de forma excéntrica sobre la rueda principal. La rueda principal gira en sentido contrario que los recipientes de molienda con una relación de velocidad de 1:-2. El movimiento de las bolas dentro de los recipientes es afectado por un efecto Coriolis debido al diferente movimiento giratorio de éstas con respecto a la rueda principal. La diferencia de velocidad entre las

bolas y los recipientes se traduce en una acción combinada de fuerzas de choque y fricción que libera gran cantidad de energía dinámica, que es la responsable del alto grado de trituración de los molinos de bolas planetarios.



Figura II.9. Molino planetario de bolas PM 100.

El molino planetario de bolas utilizado durante esta Tesis es el PM 100 de la marca Rettsch (Figura II.9). El PM 100 es una unidad compacta de sobremesa con un puesto de molienda y un contrapeso que balancea al recipiente de molienda. Tanto el recipiente de molienda como las bolas utilizadas son de ágata. Para cada molienda, el número de bolas empleado ha sido próximo a 20, utilizando una velocidad de giro de entre 300 y 400 rpm. Las granulometrías obtenidas son muy finas en un rango corto de tiempo y mediante la inversión de la dirección de giro, se obtiene un mejor mezclado y sin aglomeraciones.

II.2. Caracterización estructural

La difracción es un fenómeno característico de la radiación cuando se hace incidir sobre un material que presenta orden de largo alcance, siendo la distancia entre los motivos que se repiten comparable a la longitud de onda de la radiación incidente. Las redes de difracción primero dispersan la radiación, que luego se reconstruye de forma constructiva en direcciones privilegiadas. Con el fin de entender las propiedades físico-químicas de los materiales y poder mejorarlas, es imprescindible conocer su estructura

atómica; un método efectivo es por medio de las técnicas de difracción, bien utilizando rayos x, neutrones o radiación sincrotrón, puesto que en estos casos las longitudes de onda, del orden del Amstrong, corresponden a las distancias interatómicas en las estructuras cristalinas inorgánicas que son de interés en el presente estudio.

La naturaleza de la interacción de los rayos x y de los neutrones con la materia es muy diferente, lo que hace que ambas técnicas de difracción sean complementarias en la investigación de los sólidos cristalinos. Los rayos x interactúan con las nubes electrónicas, proporcionando muy poca información sobre los átomos ligeros o con número atómico (Z) pequeño, mientras que los neutrones aportan información complementaria sobre determinados elementos y sobre el magnetismo del material.

II.2.1. Difracción de rayos x

La difracción de rayos x en polvo (DRX) se utilizó para realizar el análisis estructural inicial de las muestras. Esta técnica sirve para determinar la composición, la cristalinidad y la pureza de las muestras preparadas.

Los rayos x de laboratorio se generan en un tubo de vacío en el que se aceleran los electrones, a través de una diferencia de potencial de unos 40 kV, creando una corriente aproximada de 30 mA, sobre un metal que actúa como anticátodo (en este caso Cu). Mediante este proceso se expulsa un electrón de la capa K de uno de los átomos metálicos y seguidamente se van transfiriendo electrones de capas de mayor energía al nivel K. Esta transferencia lleva asociada la emisión de un fotón (rayos x). Cuando se requiere una radiación monocromática se aíslan $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ que tienen una diferencia de longitud de onda (λ) muy pequeña y se elimina K_{β} con un filtro. La difracción de rayos x se produce al incidir un haz sobre el material cristalino.

Fundamentos de difracción de rayos x

El fenómeno de difracción se puede interpretar, como lo hicieron W. Henry Bragg y W. Lawrence Bragg^[4,5], suponiendo que los planos atómicos hkl reflejan los rayos x de modo que el ángulo que forman el haz incidente y el reflejado sea 2θ , siendo θ el ángulo de incidencia de la radiación.

Debido a la naturaleza ondulatoria de los rayos x , se producen interferencias constructivas cuando el camino recorrido por el haz reflejado difiere del camino recorrido por el haz reflejado en el plano siguiente un número entero de longitudes de onda (Figura II.10). Por tanto, la distancia interplanar se puede calcular dependiendo del ángulo de difracción a una longitud de onda determinada, según la condición de Bragg: $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$, siendo d_{hkl} la distancia interplanar, θ_{hkl} el ángulo de difracción, λ la longitud de onda y n el orden de difracción.

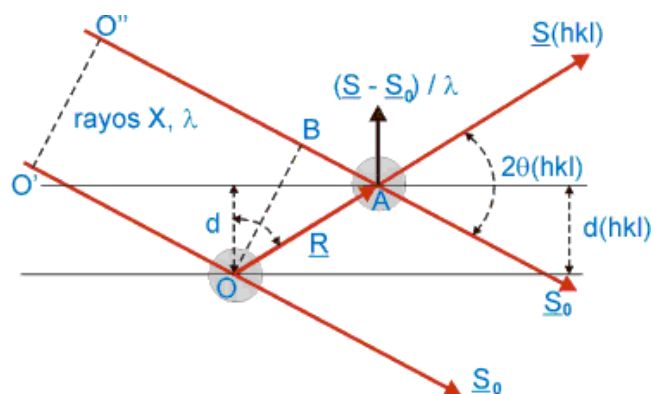


Figura II.10. Representación geométrica de la condición de difracción $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda$

Instrumento utilizado:

En este trabajo se ha utilizado como difractómetro de rayos x un equipo Bruker D8 Advance, controlado por un software DIFFRACT^{PLUS} con radiación $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del Cu ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) en configuración Bragg-Bretano (Figura II.11.a), y un detector sensible a la posición (PSD); la muestra está dispuesta en un portamuestras plano en un goniómetro provisto de un detector de centelleo. Un filtro de níquel permitió la completa eliminación de la radiación de Cu K_{β} . El sistema de rendijas asegura que el haz de rayos x se encuentre completamente dentro de la muestra para todos los ángulos 2θ (Figura II.11.b).

El haz se colima con dos rendijas antes y dos después de la muestra y se realiza un barrido por pasos en función de 2θ . Los difractogramas se han realizado para valores entre 10° y 64° en pasos de 0.1° con tiempos de conteo de 1.5 s por paso para medidas rápidas (identificación de fases) y entre 10° y 120° en pasos de 0.05° con tiempos de conteo de 4s por paso para difractogramas que se estudiaron en detalle (caracterización estructural). La cantidad de muestra para la realización de las medidas

fue en torno a los 50 mg y se colocó bien molida en un portamuestras de vidrio. Los datos (número de cuentas para cada paso) se recogen a través de un ordenador conectado al difractómetro.

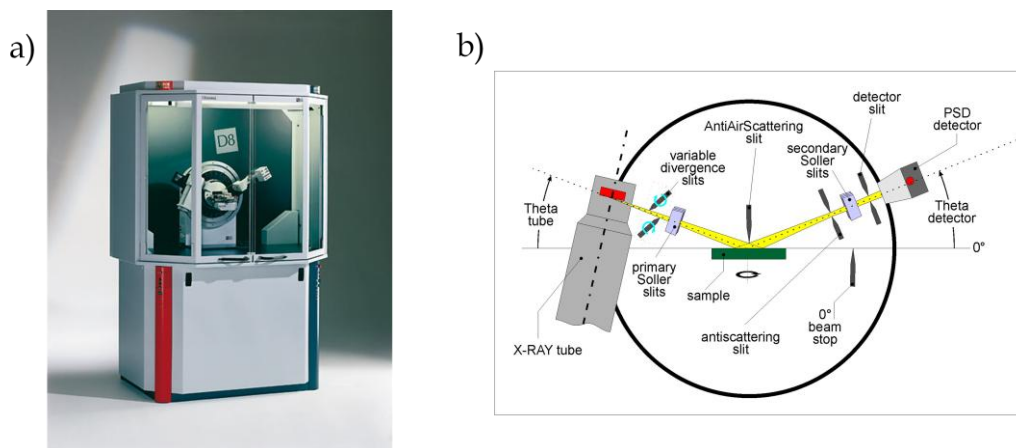


Figura II.11. a) Difractómetro Bruker D8 Advance b) Esquema utilizado para la difracción de rayos x

Para obtener información más precisa del diagrama de rayos x, se ha utilizado el ajuste mediante el método de Rietveld, que veremos a continuación. De esta forma se puede obtener no sólo un análisis cuantitativo de los parámetros de celda y posiciones atómicas (excepto para los átomos ligeros), sino también el porcentaje de impurezas, cuando las haya.

II.2.2. Difracción de neutrones en polvo

A partir de 1945 el desarrollo de los reactores nucleares propició el uso de la difracción de neutrones como sonda de análisis de la materia condensada, en sólidos y líquidos; aunque ya en 1936, W.M. Elsasser^[6,7] había observado que los neutrones podían ser difractados.

Para que una radiación como los neutrones, con propiedades ondulatorias, se pueda utilizar en la investigación del orden a larga distancia de los átomos en un sólido, es necesario que su velocidad sea tal que la longitud de onda asociada sea comparable a la distancia de separación entre los átomos. Si consideramos que los neutrones experimentan un número muy alto de colisiones con los átomos en un moderador a

una temperatura T a la salida del reactor, entonces tendrán una velocidad media determinada a esa temperatura, a la que irá asociada una longitud de onda determinada. Como se muestra en la Tabla II.1 las longitudes de onda del neutrón, dadas por la ecuación de De Broglie, son adecuados para explorar periodicidades estructurales en la materia condensada. Sus valores de energía también corresponden típicamente a las energías de las vibraciones de la red y de las excitaciones de espín, por lo que cuando un neutrón es dispersado inelásticamente por la creación o aniquilación de una excitación, el cambio en su energía es una fracción relativamente elevada de su energía inicial. De esta manera, una medida de la energía del neutrón proporciona información sobre las energías de las excitaciones y, por tanto, de las fuerzas interatómicas.

Tabla II.1. Orden de los valores para el rango de energía, temperatura y longitud de onda para tres tipos de fuente en un reactor^[8].

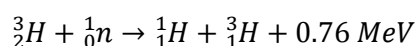
| <i>Fuente</i> | <i>Energía (meV)</i> | <i>Temperatura (K)</i> | <i>Longitud de onda (Å)</i> |
|-----------------|----------------------|------------------------|-----------------------------|
| <i>Fría</i> | 0.1-10 | 1-120 | 30-3 |
| <i>Térmica</i> | 5-100 | 60-1000 | 4-1 |
| <i>Caliente</i> | 100-500 | 1000-6000 | 1-0.4 |

Se puede disminuir la velocidad de los neutrones haciendo que colisionen con un moderador de grafito o con agua pesada (D_2O) y tenderán a equilibrarse térmicamente con la temperatura del moderador. Colocando un colimador en el reactor se extraen los neutrones y se dirigen mediante una guía hasta los diferentes instrumentos. El haz que sale del reactor suele tener unos centímetros de diámetro. La apertura de salida es aproximadamente de 4x3 cm, pero para mejorar la divergencia horizontal se divide en tres de 1 cm. El haz se dirige desde el colimador al monocromador que está rodeado por un blindaje protector, convenientemente apantallado. Tras incidir en el monocromador, que selecciona una determinada longitud de onda mediante difracción en sus planos cristalinos, solo un 1 % del haz incidente se utiliza y se dirige sobre la muestra.

En un experimento de difracción típico, el haz de neutrones monocromático incide sobre la muestra de manera que, para un ángulo particular en posición de Bragg, los neutrones difractados son recogidos en un contador o detector. De hecho, la radiación

monocromática es una distribución gaussiana muy estrecha de longitudes de onda próximas, debido a la mosaicidad del monocromador así como del ángulo de divergencia en el plano horizontal del haz incidente desde el colimador. Este ángulo es bastante grande (entre $\pm \frac{1}{2}^\circ$) para proporcionar suficiente intensidad difractada. El resultado es que la anchura de banda de λ es de 0.05 \AA . Este valor es uno de los factores que limitan la resolución de los diagramas de difracción, principalmente a valores de θ altos.

Los neutrones tienen carga eléctrica nula y baja absorción por la materia, por lo que su detección es difícil. Los detectores de neutrones se basan en unas reacciones nucleares de captura del neutrón, cuyo resultado es la emisión de una partícula cargada que ioniza un gas y que puede ser detectada en un electrodo con alto voltaje. Los detectores más usados son aquellos en los que se produce la siguiente reacción:



La difracción de neutrones es un método cristalográfico para determinar la estructura de un material, que se basa en la dispersión elástica de los neutrones sobre un medio, lo que quiere decir que los neutrones conservan su energía al colisionar con los átomos que constituyen el medio pero no su dirección. El haz de neutrones ha de tener una longitud asociada del orden de 1 \AA , es decir que la energía cinética $< 0.1 \text{ eV}$; a estos neutrones se les conoce como neutrones térmicos.

Los neutrones térmicos constituyen una herramienta útil y versátil para el estudio de numerosas propiedades; su utilidad se debe a las características particulares que presentan. El neutrón es una partícula subatómica sin carga y de masa $m = 1.0087 \text{ uma}$ ($1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$). Al no poseer carga, es capaz de penetrar profundamente en la materia, atravesando las capas electrónicas de los átomos, e interaccionar directamente con los núcleos atómicos. El potencial de la interacción dependerá, entonces, de la longitud de scattering, b (denominada longitud de Fermi), que es constante para cada tipo de núcleo, para cada isótopo. Tras la interacción se producen fenómenos de interferencia constructiva o destructiva, dando lugar a la difracción.

Como hemos dicho, la sección eficaz de scattering de los neutrones con los átomos, que depende del factor de scattering b , es una propiedad exclusiva de cada núcleo y varía aparentemente de forma aleatoria en signo y magnitud de unos núcleos a otros (Figura II.12), ya que depende a su vez de la estabilidad del complejo neutrón-núcleo, que es

independientemente del Z. Esto permite no sólo obtener información de las posiciones de los átomos, incluso del O, difícilmente visible por su baja sección eficaz de scattering para los rayos x, sino también distinguir átomos muy próximos en la Tabla Periódica, que por difracción de rayos x resultan indistinguibles (como el Fe y el Mn, con b de signos opuestos). En la Tabla II.2 se resumen las longitudes de scattering de los elementos estudiados en esta tesis.

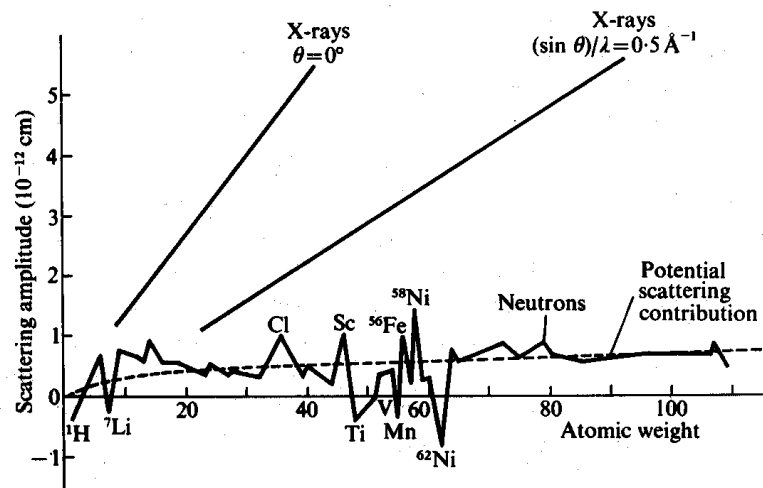


Figura II.12. Evolución de la amplitud de scattering de neutrones en función del peso atómico de los elementos de la Tabla Periódica^[9].

Tabla II.2. Factores de scattering coherente para los elementos utilizados en este trabajo^[10].

| | | | | | | | | | |
|----------|------|-------|------|-------|------|-------|-------|--------|-------|
| Elemento | Sr | Mo | Fe | Cr | Ru | Mn | Zn | H | O |
| b (fm) | 7.02 | 6.715 | 9.45 | 3.635 | 7.03 | -3.73 | 5.680 | -3.741 | 5.805 |

| | | | | | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|
| Elemento | La | Y | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| b (fm) | 8.24 | 7.75 | 7.38 | 16.9 | 8.01 | 7.79 | 7.07 | 12.43 | 7.21 |

| | | | | | | | |
|----------|--------|-------|------|------|-------|------|-------|
| Elemento | Ti | Cu | Ni | Co | Li | Na | Mg |
| b (fm) | -3.438 | 7.718 | 10.3 | 2.49 | -1.90 | 3.63 | 5.375 |

Los neutrones también poseen espín $\frac{1}{2}$ y un momento magnético de -1.9132 magnetones de Bohr (μ_B). Gracias a esta propiedad, el neutrón interacciona con los electrones desapareados de los átomos magnéticos. La amplitud de la difusión magnética tiene un valor $p = 0.27 \times 10^{-12}$ cm/magnetón Bohr, que es comparable con el factor de scattering b nuclear medio, 0.6×10^{-12} cm. Tras la interacción, si hay orden

magnético de largo alcance (ferro-, ferri-, antiferromagnético) se producen fenómenos de interferencia y de difracción en determinadas direcciones privilegiadas, dando lugar al fenómeno de la difracción magnética, que permite estudiar los sólidos magnéticamente ordenados. De esta forma la difracción de neutrones se convierte en la mejor técnica para estudiar problemas de magnetismo microscópico.

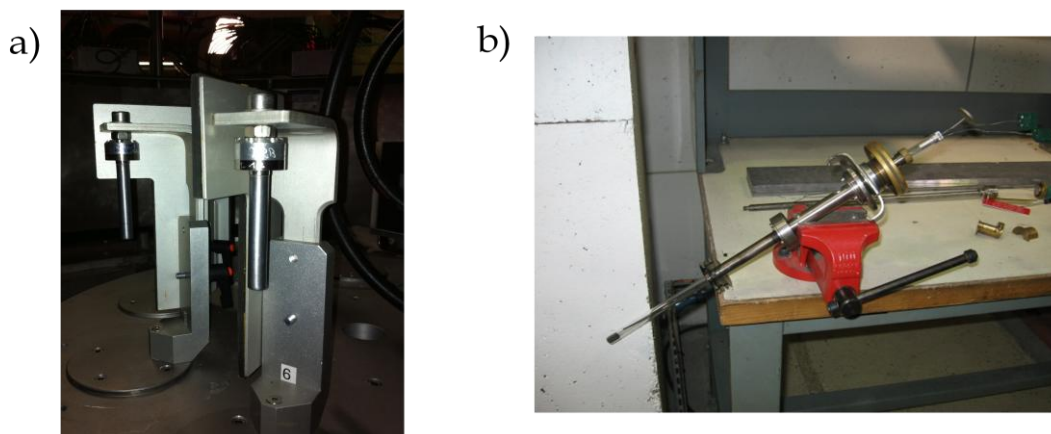


Figura II.13. Portamuestras utilizados: a) vanadio y b) cuarzo

Las medidas de difracción de neutrones en polvo se llevaron a cabo en varios difractómetros del Instituto Laue-Langevin de Grenoble^[11] y en el HRPT de la fuente de espalación SINQ del Instituto Paul Scherrer de Suiza^[12]. En ambos equipos se utilizaron neutrones térmicos. Éstos se caracterizan por tener una energía de entre 5-100 meV, una temperatura entre -213 y 727 °C y una longitud de onda entre 1 y 4 Å. Para medir las muestras, se invirtieron aproximadamente 2-3 h de haz por 2 g de muestra, empleando un portamuestras de vanadio para las muestras medidas a temperatura ambiente y uno de cuarzo para las muestras medidas en función de la temperatura (Figura II.13) al aire. En general, es aconsejable utilizar portamuestras de vanadio, debido a que este elemento tiene una longitud de scattering promedio cero. Esto le hace ser transparente a la radiación de neutrones no dando lugar a reflexiones extra en el diagrama de difracción. Sin embargo, para las muestras medidas en función de la temperatura en aire fue necesario utilizar un portamuestras de cuarzo, abierto a la atmósfera por un extremo, para evitar la oxidación del vanadio a altas temperaturas en aire. El portamuestras de cuarzo se introdujo en un horno de resistencias de vanadio, que es capaz de alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C. Las resistencias de vanadio se protegieron del aire en el interior de un recinto en alto vacío.

Instrumentos utilizados

Difractómetro de alta resolución: D2B

D2B es un difractómetro de polvo de muy alta resolución y alto flujo de neutrones. Este instrumento se encuentra en el recinto del reactor del Instituto Laue-Langevin (ILL), en una de las salidas de la fuente térmica H11. El difractómetro D2B se caracteriza por el gran ángulo formado por el haz difractado del monocromador con la dirección del haz de neutrones incidentes ("take-off angle" = 135°). Posee un monocromador de germanio con seis reflexiones utilizables y que proporcionan longitudes de onda desde 1.050 Å hasta 3.152 Å, siendo $\lambda=1.594$ Å la óptima por su mayor flujo e idónea longitud de onda. Ésta es una de las causas de su alta resolución ($\Delta d/d \sim 5 \cdot 10^{-4}$) junto con los colimadores de tipo Soller que se encuentran entre el reactor y el monocromador (α_1), y entre la muestra y el detector (α_3). Estos colimadores son un conjunto de láminas paralelas entre sí de materiales altamente absorbentes de neutrones, que atrapan todos los neutrones que divergen con un ángulo mayor a la geometría permitida.

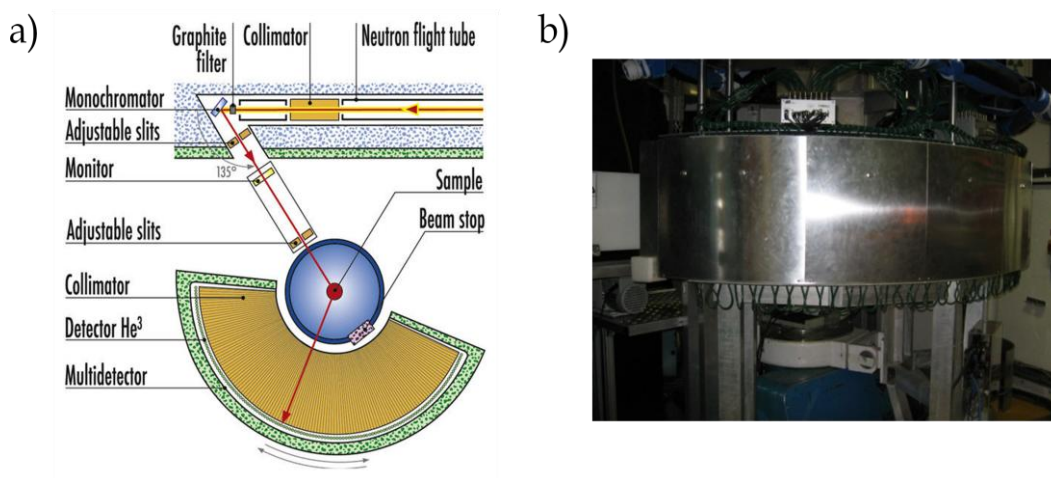


Figura II.14. a) Esquema del difractómetro D2B. b) Vista exterior del instrumento.

Un patrón de difracción completo se obtiene después de unos 100 pasos de 0.005° en 2θ , al encontrarse los 128 detectores espaciados a intervalos de 1.25° . Estos escaneos tardan normalmente 30 minutos, y se repiten para mejorar las estadísticas. El aparato se puede equipar con criostato, horno, *cryomagnet* o celda de presión. Con el nuevo detector 2D, la eficiencia del D2B se ha incrementado en un orden de magnitud, y ahora es posible medir muestras con poco contenido, de alrededor de 200 mg con alta

resolución. La Figura II.14 muestra a) un esquema y b) una vista exterior del instrumento D2B.

Difractómetro de alto flujo: D1B

El instrumento D1B no está dentro del edificio del reactor sino que está situado en la guía de neutrones térmicos H22, en el Hall de guías del ILL. Es un difractómetro de polvo de alto flujo y presenta buena resolución a bajos ángulos donde se esperan los picos magnéticos. El monocromador es de grafito pirolítico y proporciona una longitud de onda de 2.520 \AA y un flujo de $6.5 \times 10^6 \text{ ns}^{-1} \text{cm}^{-2}$. También es posible utilizar un monocromador de germanio con una longitud de onda de 1.280 \AA . El D1B está equipado con un detector de $^3\text{He}/\text{Xe}$ compuesto por un sistema de multi-electrodos (conocido como *banana*) con 400 elementos activos que cubren un rango de 2θ de 80° . Esto permite obtener difractogramas con buena resolución en pocos minutos. Esta *banana* permanece estacionaria durante todo el experimento, lo que permite detectar cambios mínimos de intensidad en función de las condiciones a que se somete la muestra. Se le provee de un criostato estándar (criostato *naranja* del ILL) que produce muy poco fondo y facilita la “visibilidad” de la muestra en su interior. La Figura II.15 muestra un esquema del aparato.

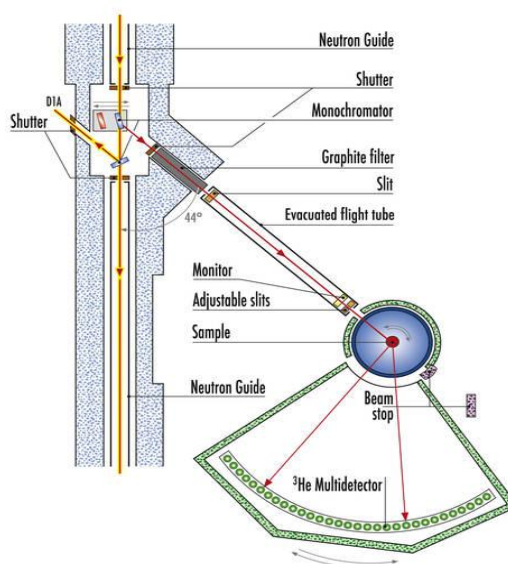


Figura II.15. Esquema del difractómetro de alto flujo D1B situado en la guía H22 del Hall de guías del ILL, fuera del reactor.

Los datos de neutrones se recogen en difractogramas que contiene datos del número de cuentas en función de 2θ . En todos los casos se han medido muestras policristalinas, lo que supone que todas las reflexiones provenientes de los diferentes planos se recogen únicamente en función del ángulo de Bragg. Dependiendo de los requerimientos de cada muestra se realizan medidas a temperatura ambiente, a baja temperatura o se mide una secuencia en función de la temperatura. Esta última opción se lleva a cabo en muestras que presenten transiciones de fase o que tengan un comportamiento magnético interesante. Una variación térmica completa de los patrones de difracción (1.5-300K) se puede lograr en pocas horas (3-5 h).

Difractómetro de alto flujo: D20

El instrumento D20 es un difractómetro de alta intensidad, que se halla situado en el interior del recinto del reactor del ILL, compartiendo la guía H11 con el D2B. Debido a su flujo extremadamente alto de neutrones ($4.2 \cdot 10^7 \text{ ns}^{-1} \text{cm}^{-2}$) abre nuevas posibilidades en experimentos en tiempo real, ya que permite estudiar la evaluación de las estructuras cristalográficas y magnéticas en función de parámetros externos (temperatura, presión, etc.); posibilita la adquisición de un diagrama completo en tiempos muy cortos, típicamente de minutos.

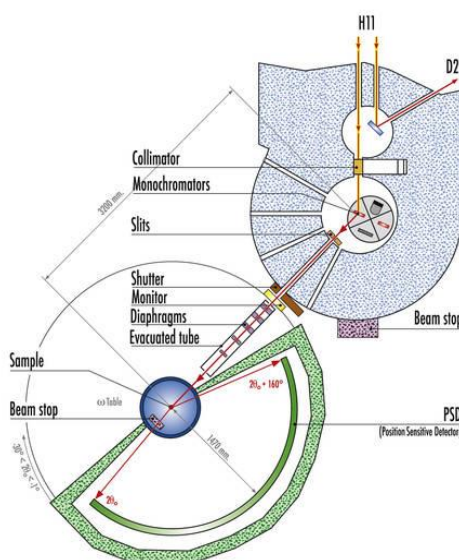


Figura II.16. Esquema del difractómetro de alto flujo D20.

El diagrama de difracción completo cubre un rango de difracción de 160° . El ángulo que forma el monocromador con el haz incidente es de 120° lo que aumenta la flexibilidad del instrumento y produce una resolución razonable en todo el diagrama. El monocromador es de grafito pirolítico en la reflexión (002) y selecciona una longitud de onda de 2.420 \AA ; se puede cambiar a un monocromador de Cu (002) que proporciona $\lambda = 0.820, 0.880, 0.940$ y 1.330 \AA . También incorpora colimadores de tipo Soller. Se ha utilizado este instrumento para hacer seguimientos de las estructuras magnéticas y posibles transiciones estructurales en función de la temperatura, recogiendo diagramas rápidos durante una rampa de calentamiento o enfriamiento. La Figura II.16 muestra un esquema del instrumento D20.

Difractómetro: D1A

El difractómetro D1A se encontraba en el hall de guías del ILL (guía H22) y presentaba, por tanto, menor flujo de neutrones. El instrumento D1A facilita excelentes resultados con el método Rietveld, ya que proporciona picos de forma gaussiana casi perfecta en el rango $30\text{-}150^\circ$ de 2θ . Posee un monocromador de germanio que permite enfocar un haz de 250 mm en uno de 30 mm y una “banana” de 25 detectores de ^3He a 5 atm . La Figura II.17 muestra un esquema de las partes constituyentes de este difractómetro, además de una vista exterior del instrumento.

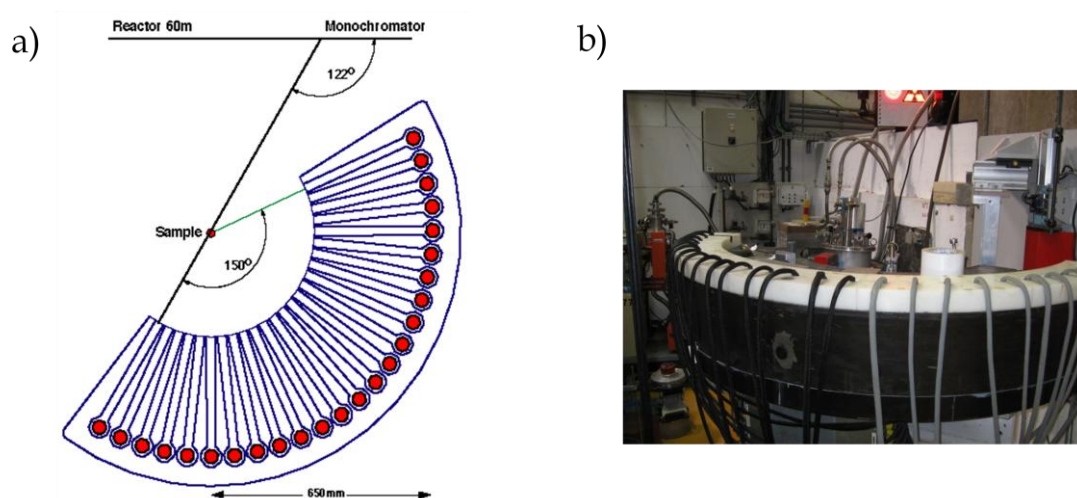


Figura II.17. a) Esquema del difractómetro D1A. b) Vista exterior del instrumento.

Difractómetro de alta resolución HRPT (Suiza)

HRPT se encuentra en el hall del SINQ. Es un difractómetro de alta resolución ($\Delta d/d = 10^{-3}$) con 1600 detectores de ^3He con una separación angular de 0.1° capaz de medir en un rango angular 2θ de $0-160^\circ$. Posee un monocromador de Ge que permite seleccionar longitudes de onda de entre 0.940 y 2.960 \AA y un millar de colimadores radiales de GdO_2 oscilante que permite eliminar reflexiones de Bragg del entorno de la muestra, así como del horno o del criostato en el caso en que se utilicen. La Figura II.18 muestra esquemáticamente las partes más importantes de este difractómetro, y una vista exterior del mismo.

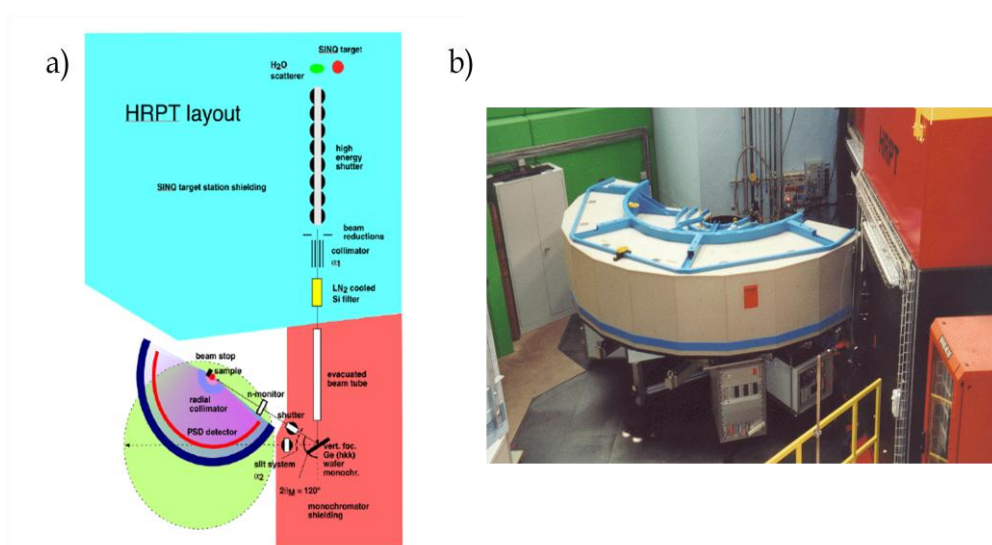


Figura II.18. a) Esquema del difractómetro HRPT. b) Vista exterior del instrumento.

II.2.3. Método de perfiles de Rietveld

La técnica de difracción en monocristal utiliza cristales relativamente grandes y nos proporciona la información necesaria para poder resolver la estructura. Sin embargo, para muchos materiales el crecimiento de cristales suficientemente grandes no es posible, de modo que es necesario recurrir a la técnica de difracción en polvo. El problema de la difracción en polvo respecto a la difracción en monocristal radica en que mucha información difractada se encuentra fuertemente solapada, lo que se traduciría en la imposibilidad de poder refinar la estructura con suficiente precisión.

En respuesta a la necesidad de desarrollar mejores procedimientos para obtener información estructural de las muestras de polvo, entre 1964 y 1966, el Dr. Hugo M.

Rietveld^[13,14] desarrolló un método efectivo para conseguir extraer toda la información solapada en los espectros de difracción en polvo, conocido como *Método de Rietveld*. Este procedimiento trata de minimizar, mediante el refinamiento por mínimos cuadrados, la diferencia entre el perfil completo de difracción en polvo observado y el calculado, más allá de las reflexiones individuales. Los parámetros refinables se pueden dividir en dos grupos: *parámetros de perfil*, que dan cuenta de las características instrumentales y de la muestra (fondo y anchura de picos) y *parámetros estructurales*, que determinan las posiciones y las intensidades de las reflexiones de Bragg. Además de los parámetros convencionales (i.e. factor de escala, coordenadas posicionales y factores térmicos), se requieren parámetros adicionales: los parámetros de red (que determinan la posición de las reflexiones), un punto de decalaje cero del detector y tres parámetros que describen la variación de la anchura de los picos difractados (u , v , w) en función del ángulo θ , donde la anchura viene definida por $F_{WHM}=u \cdot \text{tg}^2\theta + v \cdot \text{tg}\theta + w$. También es necesario definir la forma de los picos para lo que se puede utilizar una función gaussiana (G), lorentziana (L) o pseudo-Voigt. En nuestro caso utilizaremos esta última que es una combinación de las otras dos según $\eta L + (1 - \eta)G$; cuanto mayor sea η más forma de lorentziana tendrán los picos y viceversa.

El método de Rietveld no es un método de resolución estructural, sino un método de refinamiento: es preciso partir de un modelo estructural aproximado. El método de Rietveld asume que la intensidad medida en cada paso, i , es la suma de las contribuciones de varias reflexiones de Bragg. Las intensidades medidas se comparan con las intensidades calculadas a partir de un modelo que incluye todas las reflexiones de Bragg que pueden contribuir a las intensidades observadas. A través del refinamiento por mínimos cuadrados del perfil calculado (basado en los modelos de las estructuras cristalina y magnética, así como en los factores instrumentales) con respecto a todos los parámetros, estructurales y de perfil, se obtiene un ajuste para el perfil observado. El fondo, que también se refina, se describe normalmente por medio de un polinomio $c_0 + c_1 2\theta + c_2 2\theta^2 + c_3 2\theta^3 + \dots$ con parámetros ajustables $c_0, c_1, c_2, c_3, \dots$

La función a minimizar en el refinamiento de mínimos cuadrados es:

$$S_y = \sum_i \frac{(y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{y_{i,obs}}$$

donde $y_{i,calc}$ es la intensidad calculada en el punto i -ésimo del difractograma e $y_{i,obs}$ viene dada por la diferencia entre la intensidad total y_i , y la intensidad de fondo $y_{i,b}$. La intensidad calculada se determina a partir de los valores del factor de estructura $|F_{hkl}|^2$ calculados a partir del modelo estructural modulado por los parámetros instrumentales y por el fondo. Aunque existen varios programas para el análisis de los datos, hemos utilizado el programa FULLPROF^[15,16] donde la intensidad calculada $y_{i,calc}$ en el punto i -ésimo en una muestra policristalina viene dada por:

$$y_{i,calc} = s \sum_H I_H \Omega(2\theta_i - 2\theta_H) + y_{i,b}$$

donde s es el factor de escala, H representa los índices de Miller (h,k,l) para una reflexión de Bragg y Ω es la función del perfil de la reflexión. La intensidad integrada I_H se calcula como:

$$I_H = L_H A_H T_H P_H C_H |F_H|^2$$

El significado de los términos de la ecuación se explican en profundidad en la literatura^[16,17] y son: L_H que contiene los factores de Lorentz, de polarización y de multiplicidad, A_H es la función de asimetría, T_H es el factor de transmisión, P_H es la función de orientación preferencial, C_H da la posibilidad de correcciones definidas por el usuario, y por último F_H es el factor de estructura que se puede escribir como:

$$F(H) = \sum_j b_j(H) e^{(2\pi H r_j)} e^{(-W_j)}$$

donde H es vector de difusión (vector de la red recíproca), r_j es el vector de posición del átomo j (vector de la red real) y W_j es el factor térmico de cada átomo j en la unidad asimétrica de la celdilla, que se puede escribir como:

$$W_j = B_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2$$

donde B_j es la desviación cuadrática media del factor térmico (factor de Debye-Waller) y el desplazamiento estático aleatorio del átomo j -ésimo paralelo al vector de difracción. A una temperatura dada, la intensidad de una línea de difracción disminuye al aumentar el módulo del correspondiente vector de la red recíproca (h,k,l).

Una explicación del cálculo del factor de estructura para la difracción de rayos x y neutrones, y de cómo el factor térmico se generaliza para incluir los parámetros térmicos anisotrópicos de los átomos dentro del código del programa FULLPROF se puede encontrar en la bibliografía citada.

El proceso de minimización por mínimos cuadrados requiere plantear un sistema de ecuaciones normales que involucren derivadas de las intensidades calculadas, $y_{i,calc}$, con respecto a cada parámetro ajustable. El sistema tiene solución a través de la inversión de la matriz normal con elementos M_{jk} formalmente dada por:

$$M_{ij} = - \sum_i 2\omega_i \left[(y_i - y_{i,calc}) \frac{\partial^2 y_{i,calc}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{i,calc}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{i,calc}}{\partial x_k} \right) \right]$$

donde $\omega_i = 1/\sigma^2(y_{i,obs})$ y los parámetros x_j y x_k son parámetros ajustables. Por tanto, la solución se basa en la creación e inversión de una matriz $m \times m$ donde m es el número de parámetros refinados. El desplazamiento Δx_k que se define por:

$$\Delta x_k = \sum M_{ij}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k}$$

Se aplica a los parámetros iniciales (instrumentales o estructurales) con la intención de mejorar el modelo y dicho proceso iterativo se repite de nuevo. Debido a que la relación entre los parámetros ajustables y las intensidades de los picos no es lineal, el modelo inicial debe ser lo más próximo al modelo correcto o real; en caso contrario, los refinamientos por mínimos cuadrados no lineales, caerán en mínimos locales (falsos mínimos) y no conducirán a un mínimo global.

La calidad del acuerdo alcanzado entre el perfil de intensidad observado y calculado en nuestro ajuste es evaluado mediante una serie de factores, denominados factores R (factores de fiabilidad). El criterio es sencillo; cuanto menores sean estos valores mejor será el ajuste de nuestro modelo teórico a los resultados experimentales. En esta tesis utilizaremos:

$$\text{Factor } R \text{ de Bragg: } R_I = 100 \cdot \frac{\sum |I_{H,obs} - I_{H,calc}|}{\sum I_{H,obs}}$$

$$\text{Factor } R \text{ de perfil: } R_p = 100 \cdot \frac{\sum |y_{i,obs} - y_{i,calc}|}{\sum I_{i,obs}}$$

$$\text{Factor R de perfil pesado: } R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{\sum w_i y_{i,obs}^2} \right]^{1/2}$$

$$\text{Factor R esperado: } R_e = 100 \cdot \left(\frac{N-P+C}{\sum w_i y_{i,obs}^2} \right)^{1/2}$$

$$\text{Bondad del ajuste: } \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2$$

donde $I_{H,obs}$ y $I_{H,calc}$ son las intensidades integradas observadas y calculadas respectivamente, para cada reflexión con índices dados por el vector \mathbf{H} (h,k,l). El factor R_I o factor de Bragg es muy útil, dado que no se ve afectado por los picos que pudiera haber en el patrón de difracción que no pertenecen a la(s) fase(s) que está(n) siendo modelada(s). R_{wp} es el factor con mayor significado, ya que contiene en el numerador la cantidad que está siendo minimizada. La “bondad del ajuste”, χ^2 , es otro criterio numérico muy útil, donde se considera la medida del ajuste y la convergencia. Valores cercanos a 2 o menores se consideran satisfactorios. Por otro lado, la cantidad indicada en R_e como $N-P+C$ es el número de grados de libertad, donde N es el número de puntos utilizados en el refinamiento, P es el número de parámetros refinados y C es el número de restricciones. Cuando se incluye una fase magnética en el modelo, se define otro factor R-magnético (R_{mag}) igual que el factor R de Bragg pero con I_H referidas a las intensidades magnéticas. Estos valores de fiabilidad, así como las desviaciones estándar obtenidas, están basados en intensidades de punto, por lo que además de estar afectados por los modelos estructural y magnético y los factores experimentales, dependen también de la estadística de conteo.

Las estructuras cristalinas de los materiales estudiados en esta memoria han sido refinadas por el método de Rietveld. Los parámetros a refinar de forma general han sido el factor de escala, los coeficientes del polinomio de fondo, el decalaje del punto cero, los parámetros de anchura de los picos, los parámetros de red, las coordenadas posicionales, los factores de desplazamiento isotrópicos, la magnitud de los momentos magnéticos (en los casos de que la estructura sea magnética), los parámetros de asimetría para corregir la función pseudo-Voigt y los factores de ocupación (nos permiten determinar si tenemos vacantes y en qué proporción están en cada posición).

Las distancias de enlace y los ángulos de enlace obtenidos a partir de los datos de difracción de neutrones se obtuvieron utilizando el programa BONDSTR. Este

programa también determina las valencias de los iones presentes en las muestras mediante el modelo de Valencia de Enlace de Brown^[18], en términos de la relación empírica entre las distancias observadas y la valencia de un enlace. La regla de la Suma de Valencias de Enlace (SVE) predice que la carga formal del ión es igual a la suma de las valencias asociadas a cada enlace químico alrededor de ese ión^[19]. Se utiliza tanto para enlaces iónicos como para enlaces covalentes.

El modelo fenomenológico Enlace-Valencia de Brown^[20] (Bond-Valence Model, BVS) relaciona la distancia de un enlace (R_{ij}) y su valencia (S_{ij}) establecida a través de la ecuación:

$$S_{ij} = \exp \left[\frac{(R_o - R_{ij})}{B} \right]$$

donde R_o es la distancia ionica tabulada^[21] y $B=0.37$ es un parámetro que se mantiene constante para todos los enlaces (ambos parámetros se determinan de manera empírica). La suma de las valencias de enlace, V_i , para el átomo i se obtendrá como una suma de tantas S_{ij} como vecinos enlazados a j tenga el átomo:

$$V_i = \sum_j S_{ij}$$

El cálculo de las valencias se utiliza para evaluar si una estructura es correcta desde el punto de vista cristaloquímico, comparando los valores de las valencias obtenidas con los valores nominales; también ayuda a determinar los estados de oxidación de los iones dentro de un compuesto o la ocupación de un determinado ión.

II.3. Análisis térmicos

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia o un material en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Los efectos sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en sus propiedades, estructura o composición.

Dentro de las técnicas de análisis térmico más comunes, se encuentran las utilizadas en el transcurso de esta Tesis: termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

II.3.1 Análisis termogravimétrico (TG):

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la variación de masa en un compuesto cuando es sometido a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Aunque las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, existen sin embargo cambios térmicos que si se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la deshidratación, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización.

El equipo utilizado fue un Mettler TA3000 equipado con un procesador TC15 capaz de trabajar con una exactitud en la medida de $0.25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la temperatura y de 0.05 mg en la medida de peso. Las curvas termogravimétricas se obtuvieron en una unidad TG50, como la que se muestra en la Figura II.19. En torno a 50 mg de muestra se introdujeron en un portamuestras de alúmina. Los ensayos tuvieron lugar en diferentes corrientes con un flujo de $10\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 25 hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, empleándose una velocidad de calentamiento de 5 o $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ en función de las necesidades del sistema.



Figura II.19. Equipo termogravimétrico Mettler TG50.

II.3.2 Análisis térmico diferencial (DTA):

El análisis térmico diferencial consiste en la medida de las temperaturas de la muestra, comparada con una muestra patrón (térmica, física y químicamente inerte), que se somete a un régimen de calentamiento similar. Cuando en la muestra se produce algún fenómeno físico o químico que involucra intercambio de calor (fusión, sublimación, transiciones de fase, descomposición, reducción...) la temperatura de la muestra aumenta o disminuye a distinto régimen que la muestra patrón, observándose un pico exotérmico o endotérmico en el diagrama DTA. El análisis térmico diferencial/termogravimétrico se llevo a cabo con un equipo simultaneo SEIKO modelo TG/DTA 320U.

II.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC):

La calorimetría diferencial de barrido funciona de manera similar al DTA pero en este caso mide las diferencias entre la cantidad de calor absorbido o desprendido entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura cuando ambas son sometidas a un calentamiento generalmente a velocidad constante. Las diferencias en la cantidad de calor absorbido o desprendido de la muestra con respecto a la referencia se deben a los procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar en ella.



Figura II.20. Equipo calorimétrico HP DSC 1

Los procesos exotérmicos, en los que se desprende calor de la muestra, dan lugar a un máximo en el termograma mientras que los endotérmicos originan un mínimo como consecuencia de la absorción de calor por parte del material bajo estudio. El análisis térmico diferencial se llevó a cabo en dos unidades, un HP DSC 1 (Figura II.20) y un DSC20, entre 25 y 900°C a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹, en diferentes atmósferas. En ciertas ocasiones, se realizaron calorimetrías diferenciales de barrido a baja temperatura, entre 25 y -100 °C, para poder observar transiciones a baja temperatura.

II.4. Propiedades magnéticas y de transporte

II.4.1. Medidas magnéticas (SQUID)

Las medidas magnéticas se han realizado con un magnetómetro comercial tipo SQUID (*"Superconducting Quantum Interference Device"*) o dispositivo superconductor de interferencia cuántica, de la marca Quantum Design, que son los sistemas más sensibles para medir campos magnéticos. La Figura II.21.a ilustra un esquema de un sensor SQUID. Este dispositivo presenta un conjunto de anillos superconductores enlazados con uniones Josephson. Estas uniones se basan en el efecto descubierto por B. D. Josephson^[22] que se fundamenta en la cuantización del flujo magnético en el interior de un anillo superconductor (Figura II.21.b). Las medidas de magnetización consisten en el movimiento de una muestra en el seno del anillo que produce un cambio en el flujo magnético y que se traduce en un cambio en el voltaje de salida, que es detectado por el sistema; es posible evaluar variaciones del campo magnético de hasta 10⁻¹⁵ T.

El magnetómetro está configurado específicamente para el estudio de pequeñas muestras en un rango de temperaturas que abarca desde 2 K a 400 K (con la posibilidad de llegar hasta 800K con la incorporación de un horno) y entre un campo magnético de 5 T a -5 T.

La magnetización, M , se define como el momento magnético por unidad de volumen. La inducción magnética, B , mide el efecto que tiene un campo magnético en un punto. La inducción magnética se define como el vector suma $B = \mu_0 \cdot (H + M)$ donde H es el

campo magnético aplicado y μ_0 la constante de permeabilidad. La susceptibilidad magnética se define como $\chi = M/H$.

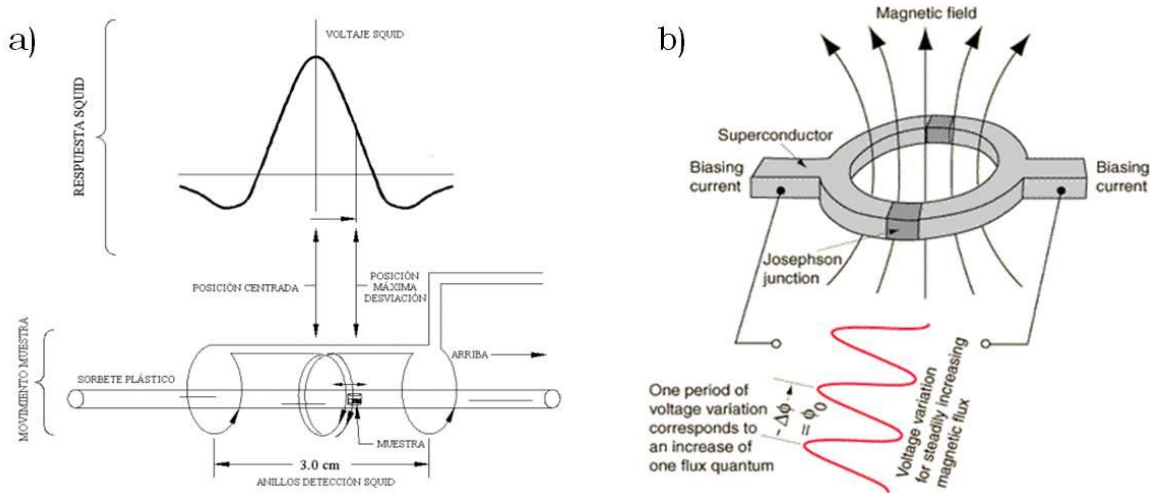


Figura II.21. a) Esquema de un sensor SQUID b) Figura esquemática del anillo superconductor.

Las propiedades magnéticas de un material se determinan midiendo la inducción magnética frente al campo aplicado y calculando la magnetización en cada punto mediante la fórmula $B = \mu_0 \cdot (H + M)$. También se determinan las isothermas de magnetización (curvas M vs. H) en las que se va aumentando y luego disminuyendo el campo aplicado entre $-H$ y $+H$, obteniéndose los denominados ciclos de histéresis (Figura II.22).

Al aplicar un campo H a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie (T_c), se produce un aumento progresivo de la magnetización del material en la dirección del campo debido al desplazamiento y crecimiento de los dominios magnéticos con magnetización paralela al campo; una vez que todos los momentos magnéticos se alinean en la dirección del campo aplicado, se alcanza la magnetización de saturación (M_s). Cuando el campo se reduce a cero, gran parte de esta M se mantiene y no cae a un valor nulo, esta magnetización con $H = 0$ se llama magnetización remanente (M_R). Este valor distingue un material ferromagnético de un paramagnético ya que estos últimos no pueden mantener la magnetización cuando deja de aplicarse un campo sobre ellos. Para eliminar la magnetización remanente se aplica un campo en sentido opuesto, que llega a anular la magnetización ($M = 0$) cuando el campo alcanza un valor

de H_C (campo coercitivo). Al continuar aumentando la magnitud del campo invertido del material vuelva a saturar de nuevo ($-M_S$). La medida de la susceptibilidad frente a la temperatura permite determinar su evolución térmica y estimar las temperaturas de orden magnético: temperatura de Curie (T_C) para ferromagnéticos y temperatura de Néel (T_N) para antiferromagnéticos. En los materiales ferromagnéticos se observa una magnetización espontánea a baja temperatura que por encima de T_C desaparece; el material se convierte en un paramagnético. En la zona paramagnética la susceptibilidad varía inversamente con la temperatura, $\chi = C/T$, donde C es la constante de Curie. Esta ley se conoce como la Ley de Curie, y se cumple en materiales en que los momentos de los átomos están aislados y no interactúan entre sí. Algunos materiales paramagnéticos cumplen una ley modificada, la Ley de Curie-Weiss, $\chi = C/(T - \theta)$, donde θ es la constante de Weiss, con dimensiones de temperatura. Esta ley se cumple cuando todavía existen algunas pequeñas interacciones entre los momentos de los átomos, generalmente de corta distancia, en la zona paramagnética de alta temperatura. Por tanto, el análisis de la zona paramagnética da información de los mecanismos del intercambio magnético: la constante θ indica si las interacciones son ferromagnéticas ($\theta > 0$) o antiferromagnéticas ($\theta < 0$).

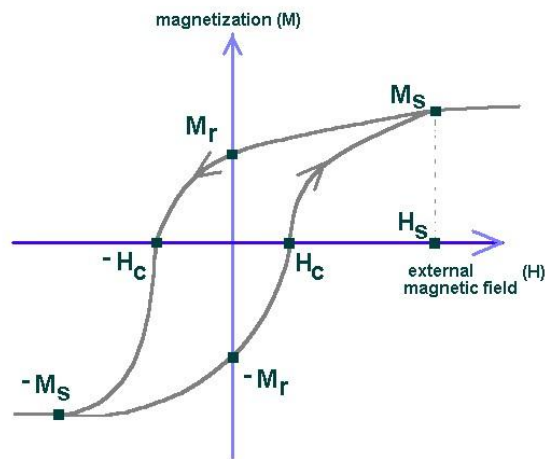


Figura II.22. Esquema de un ciclo de histéresis para un material ferromagnético.

Es útil medir la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en dos condiciones diferentes: enfriamiento con campo magnético aplicado ("field cooling" o FC) o enfriamiento sin campo magnético ("zero field cooling" o ZFC). En el primer

caso se aplica el campo (0.1 T) durante el enfriamiento desde temperatura ambiente a la temperatura inferior (típicamente 2K) y se calienta, midiendo la susceptibilidad magnética FC. En el segundo caso, se enfría la muestra sin aplicar un campo externo, una vez a 2 K se aplica éste y se mide la susceptibilidad ZFC durante el calentamiento. Si se observan diferencia entre ambas curvas debajo de cierta temperatura, se dice que hay irreversibilidad y ésta suele ir asociada a cierto nivel de desorden magnético.

II.5. Análisis dilatométrico.

Un dilatómetro es un instrumento que mide la expansión y/o dilatación de una muestra en un rango de temperatura programada y en una atmósfera determinada. En la caracterización de posibles electrodos en pilas de combustible de óxido sólido, estas medidas son muy importantes ya que, como se ha comentado en el Capítulo I, todos los componentes de la celda deben presentar coeficientes de expansión térmica similares.

El dilatómetro utilizado en esta Tesis es un LINSEIS L75/H con un controlador de temperatura Thyristor L70/210 y una fuente de alimentación de 3,5 kV (Figura II.23) que presenta una precisión del 1%. El sistema de medida del dilatómetro se basa en un pistón de alúmina de 3 mm de diámetro que ejerce una presión constante sobre la muestra soportada por dos separadores de alúmina de 4 mm de diámetro y 1 mm de espesor, que se introducen para evitar la contaminación del pistón. El sistema se introduce en el interior de un horno tubular capaz de alcanzar altas temperaturas (cercanas a 1500 °C). Las variaciones de volumen de la muestra son registradas por un sensor que detecta las variaciones de presión haciendo que ésta no varíe a lo largo del experimento.



Figura II.23. Dilatómetro LINSEIS L75/H

Mediante dilatometría se ha llevado a cabo el siguiente estudio:

II.5.1 Coeficiente de expansión térmica (CET)

La mayor parte de los materiales se dilatan cuando se realiza una transformación isobara al aumentar la temperatura, siempre que no haya ningún proceso de cambio de fase en dicha transformación. Generalmente, en el caso de sustancias sólidas, el calor que se introduce en el sistema para aumentar su temperatura hace aumentar la amplitud de vibración de los átomos que lo constituyen, y con ello, la separación promedio entre ellos. Este efecto corresponde a una dilatación macroscópica. El coeficiente de dilatación lineal para sólidos se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha_L = \frac{d \ln L}{dT} \approx \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

donde ΔL es el incremento de la longitud, ΔT es el incremento de la temperatura y L_0 es la longitud inicial.

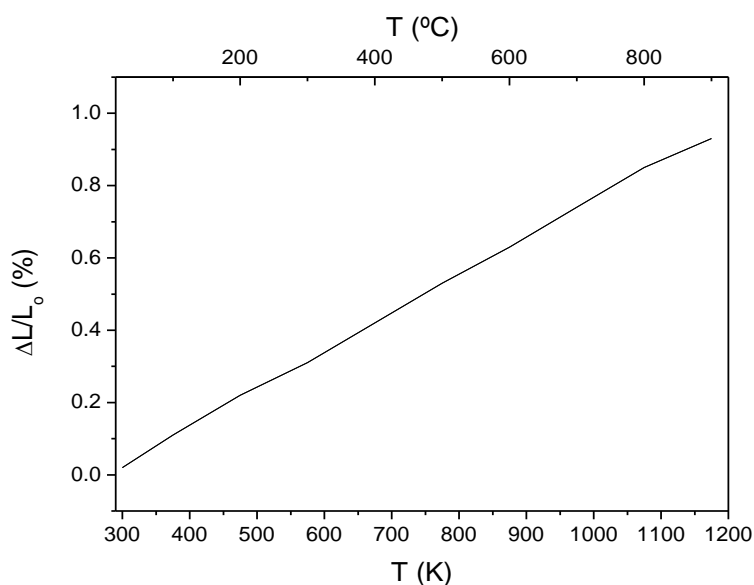


Figura II.24. Expansión relativa en función de la temperatura. A partir de la recta de esta representación se obtiene el valor del CET de una muestra dada

Para los sistemas estudiados, las medidas se realizaron entre 25 y 900 °C de temperatura, en la correspondiente atmósfera de síntesis (aire, 5% H_2 /95% N_2 , etc.); en

todos los casos a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La medida del coeficiente de expansión térmica (CET) se llevó a cabo en muestras densificadas para evitar el efecto de contracción que se observaría en una muestra no densificada al aumentar la temperatura, que apantallaría la dilatación-contracción intrínseca del material. Los valores de CET se obtuvieron de la pendiente de la zona lineal obtenida al representar la dilatación relativa de la muestra ($\Delta L/L_0$) frente a la temperatura como ilustra la Figura II.24. La Tabla II.3 resume los valores aproximados de los coeficientes de expansión térmica para determinados electrodos y electrolitos típicos en las pilas de combustible de óxido sólido.

Tabla II.3. Valores aproximados de CET para algunos materiales típicos en SOFC^[23].

| <i>Componente</i> | <i>Material</i> | <i>CET $\times 10^{-6}$ (K^{-1})</i> |
|------------------------|---|---|
| <i>Cátodos</i> | $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ | 12.6-13.1 |
| | $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ | 11.2-11.6 |
| <i>Electrolitos</i> | $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ | 12.5 |
| | YSZ | 10.8 |
| <i>Ánodos</i> | $\text{Ni}(40\text{-}60\%\text{ vol})\text{-YSZ}$ | 12-13 |
| | $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ | 10 |
| <i>Interconectores</i> | $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ | 11.2 |

II.6. Análisis morfológico.

Los electrodos deben cumplir con unos requisitos morfológicos muy precisos. Por un lado, deben presentar una adecuada porosidad interconectada (próxima al 40%) que permita la adecuada distribución del hidrógeno y oxígeno gaseosos; por otro, una elevada área activa para llevar a cabo los procesos de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno. La técnica utilizada para llevar a cabo esta caracterización ha sido la microscopía electrónica de barrido.

II.6.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía es una herramienta poderosa y versátil para el estudio de la materia condensada; la función principal es estudiar la morfología y la textura de los

materiales. Un microscopio electrónico utiliza electrones en vez de fotones para obtener imágenes de los materiales, con lo que se consigue una capacidad de aumento muy superior a los microscopios ópticos debido a la menor longitud de onda asociada a los electrones. El funcionamiento se basa en un haz de electrones acelerados a altas energías que se focaliza hacia la muestra a través de una serie de lentes electromagnéticas^[24].

La microscopia electrónica de barrido (*"Scanning Electron Microscopy"*, SEM) proporciona información morfológica de la superficie de los sólidos. La imagen se obtiene al recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, en vacío, generados por un filamento incandescente. Los electrones interactúan con la muestra en la zona superficial de la misma produciendo distintos procesos que se pueden clasificar en:

i) procesos elásticos; los electrones primarios son dispersados en todas direcciones, llamados electrones secundarios retrodispersados (*"backscattered secondary electrons"*, BSE).

ii) procesos inelásticos; emisión de electrones secundarios (*"secondary electrons"*, SE), emisión de electrones Auger, producción de radiación electromagnética (infrarrojo, visible, ultravioleta y rayos x), y vibraciones de la red.

La detección de estas señales permite obtener imágenes superficiales o realizar microanálisis en zonas seleccionadas de la muestra. Las imágenes típicas se obtienen con electrones secundarios o con electrones secundarios de retrodispersión. De los electrones secundarios, formados debido a procesos de *scattering* inelástico múltiple, se escogen todos aquellos con energías menores de unos 50 eV. Una imagen típica de emisión secundaria se obtiene cuando se detectan estos electrones y se registran en función de la posición del haz de electrones sobre la muestra. La corriente de emisión secundaria varía principalmente de acuerdo a diferencias en la topografía superficial de manera que proporciona información directa sobre la topografía superficial real de la muestra. En el caso de los electrones retrodispersados el número de cuentas durante un barrido depende del número atómico de los elementos de la muestra. De esta forma las imágenes en electrones secundarios de retrodispersión proporcionan información sobre la composición de la muestra.

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3000N con un analizador de energía dispersiva de rayos x de Oxford Instruments (modelo INCAx-sight) Hitachi S-2500, con un potencial acelerador de electrones entre 1 y 30 keV y un detector de electrones secundarios con una resolución teórica de 10 nm (Figura II.25). Para el análisis morfológico los polvos de la muestra se sitúan en un portamuestras con cinta de grafito. Las muestras deben poseer determinada conductividad electrónica para que se puedan liberar los electrones, en caso contrario es necesario metalizarlas cubriéndolas con una capa fina de grafito u oro que proporciona conductividad eléctrica.



Figura II.25. Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3000N

II.7. Medidas de las propiedades de transporte

II.7.1. Conductividad eléctrica: Método de cuatro puntas.

La determinación de la resistividad o conductividad de una muestra es de gran utilidad en muchos experimentos de laboratorio y aplicaciones industriales. En el presente caso, la evaluación de la conductividad eléctrica es esencial en la caracterización de los posibles candidatos para electrodos (cátodos o ánodos) en SOFCs. La técnica de cuatro puntas o método de Kelvin, es uno de los métodos más comunes y útiles para la medición de resistencias y resistividades. Esta técnica fue

desarrollada originalmente por Lord Kelvin^[25], y más tarde perfeccionada por Frank Wenner^[26] a comienzos del siglo XX, que la utilizó para medir la resistividad de muestras geológicas.

Las medidas de conductividad total se llevaron a cabo mediante el método de cuatro puntas en corriente continua sobre barras rectangulares sinterizadas (aproximadamente 10 mm de largo por 3 mm de ancho y 3 mm de alto). Cuatro hilos de platino (Pt, 0.127 mm de diámetro), que harán de electrodos, se enrollan en la barra y sobre ellos se depositan unas gotas de tinta de platino para asegurar el contacto eléctrico. Para curar la tinta de Pt, se introduce la barra rectangular durante 1 hora en un horno a 850 °C. La Figura II.26 muestra una foto de la pastilla rectangular después de todos los pasos anteriormente mencionados. Finalizado todo el proceso se coloca la muestra en un soporte de alúmina dentro del ProboStat (Figura II.27.a), el cual permite la medida en atmósferas controladas (oxidantes o reductoras).

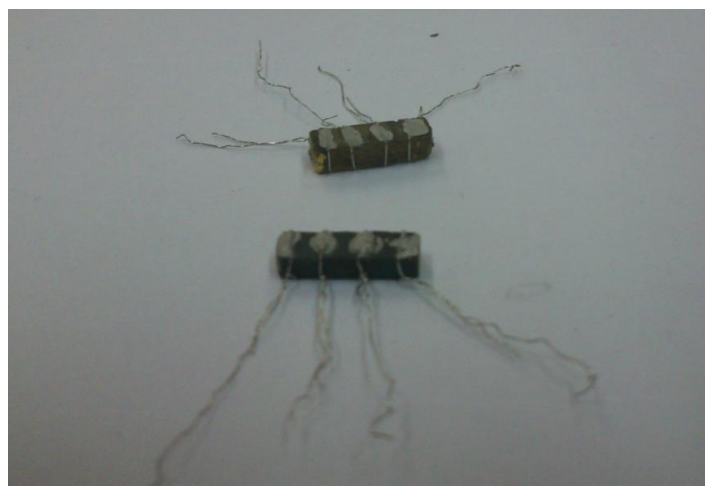


Figura II.26. Imagen de dos pastillas rectangulares con los hilos y tinta de Pt.

La conductividad se midió dentro de un rango de temperatura determinado, generalmente entre 25 y 900 °C, en corrientes continuas de entre 0.1 y 0.5 A. Las corrientes se aplicaron y recogieron con un equipo AUTOLAB PGSTAT 302, ECO CHEMIE, como el que se muestra en la Figura II.27.b.

Todas las muestras medidas en esta Tesis fueron densificadas con densidades cercanas al 90-95 % (en algunos casos no fue viable) y pulidas para lograr un espesor lo más

homogéneo posible. Para la determinación de la densidad de las pastillas se utilizaron las fórmulas:

$$\varphi = \frac{m}{V} \quad \text{y} \quad \varphi_x = \frac{P_m \cdot Z}{V \cdot N_{avog}}$$

donde, φ y φ_x son la densidad experimental y teórica de la muestra, respectivamente. El grado de densificación en % de las pastillas obtenidas se define como $(\varphi/\varphi_x) \times 100$.

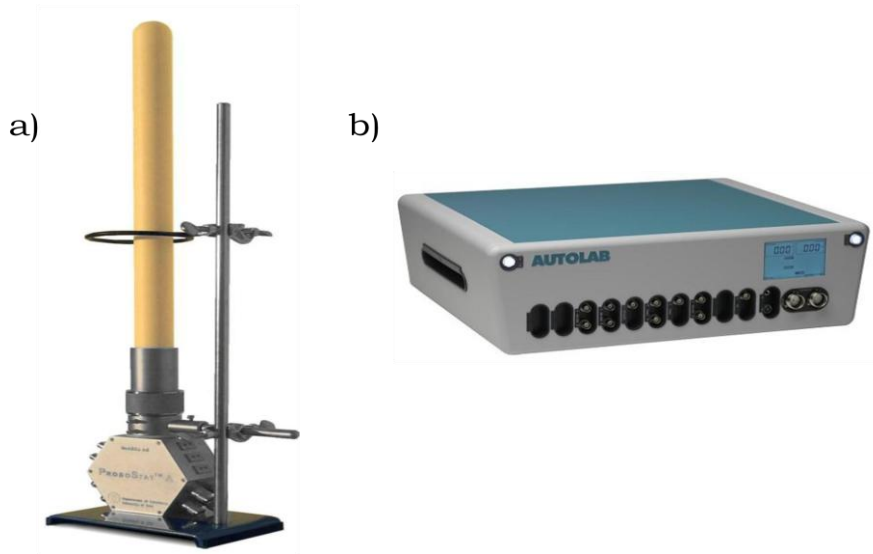


Figura II.27. a) ProboStat b) Autolab PGSTAT 302, ECO CHEMIE.

La variación de la conductividad con la temperatura para las muestras estudiadas se analizó usando la ley tipo Arrhenius que sigue la expresión:

$$\sigma_{dc} T = (\sigma_o) e^{-\frac{E_{dc}}{k_b T}}$$

donde σ_o y E_{dc} son respectivamente, el factor pre-exponencial (relacionado con el número efectivo de cargas móviles de transporte) y la energía de activación para el proceso de conductividad, T es la temperatura y k_b es la constante de Boltzman

II.8. Preparación de las monoceldas de óxido sólido, soportadas sobre electrolito

Una vez obtenidos y caracterizados los materiales de ánodo y/o cátodo, se mide su rendimiento haciéndolos funcionar como una celda de combustible, en condiciones reales. Se ha utilizado la disposición soportada sobre electrolito, en la que sobre una

pastilla de este material, adelgazada lo más posible para obtener un rendimiento máximo, se depositan ánodo y cátodo a ambos lados del disco, mediante la aplicación de tintas de los óxidos que constituirán los electrodos.

Para la preparación de las monoceldas, se utilizó como electrolito $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-6}$ (LSGM). La densificación de los discos requiere de varias etapas previas de empastillado y calcinación en aire ($1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 h y $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 h) con molienda entre cada etapa; la etapa definitiva se realizó mediante calcinado en aire a $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 horas con una rampa de subida y bajada de 8 y 6 horas, respectivamente. Una vez obtenidas las pastillas de LSGM (diámetro y anchura próximos a 20 mm y 3 mm, respectivamente; Figura II.28) se pulieron con un equipo SMART CUT LP, que consta de una rueda de diamante con la que es posible obtener la anchura determinada de trabajo, que está próxima a las 300 micras, para que la resistencia del electrolito sea lo mínima posible. Espesores inferiores a éste comprometen seriamente la resistencia mecánica de las pastillas.

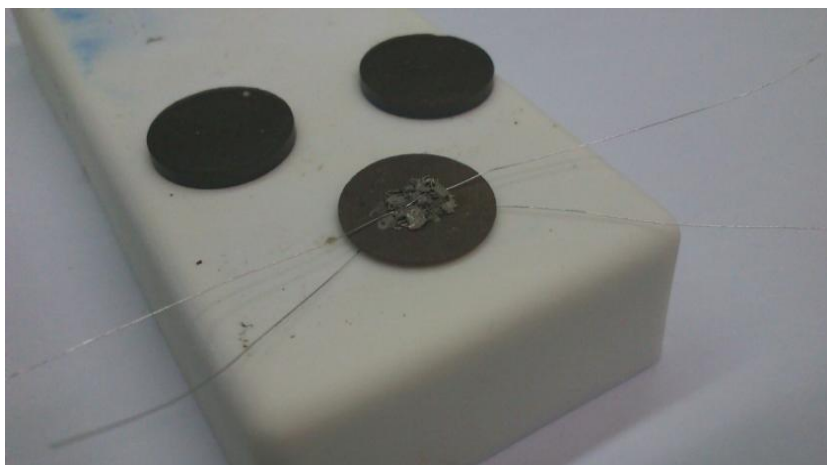


Figura II.28. Pastillas de LSGM después de la sinterización y antes del pulido. Vista de la parte anódica y catódica de una pastilla de LSGM con la rejilla y los hilos de Pt.

Tras pulir la pastilla de electrolito se deposita sobre una cara una *buffer-layer* (destinada a evitar interdifusión iónica entre electrolito y electrodo). La tinta está constituida por una suspensión en terpineol o V-006 (de Heraeus) del óxido, en nuestro caso $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ ("lanthanum doped cerium", LDC), previamente tratado en un molino de bolas. La proporción de las tintas incluye 3 partes de óxido por 2 de V-006. La adhesión entre la *buffer-layer* y el electrolito se obtuvo mediante el calcinado en aire a una

temperatura de 1300 °C. El ánodo se depositó sobre la *buffer-layer*, elaborando una tinta como se ha descrito anteriormente. La adhesión entre el ánodo y la *buffer-layer* o el electrolito, se obtuvo mediante el calcinado en aire en un rango de temperaturas de entre 1100 y 1200 °C. El cátodo se depositó sobre la otra cara previa elaboración de la tinta correspondiente, tras moler el cátodo en molino de bolas. La adhesión entre el cátodo y el electrolito se logró mediante un calcinado en aire dentro de un rango de temperaturas de 1050 a 1150°C.

Para las distintas etapas de adhesión entre los componentes de la celda, se mantuvo en todos los casos el mismo programa de calentamiento y enfriamiento, que se recoge en la Figura II.29. Este tratamiento dio lugar a la conformación siguiente para la monocelda: ánodo/*buffer-layer*/electrolito/cátodo.

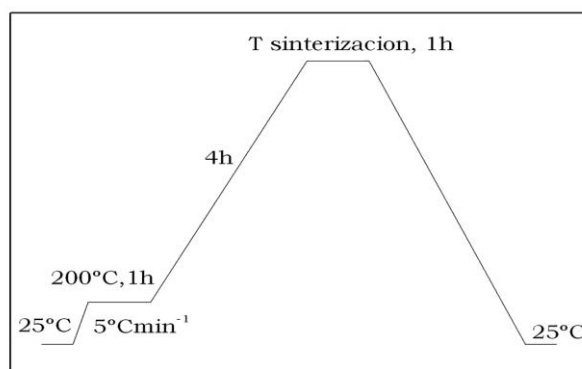


Figura II.29. Tratamiento térmico para la consolidación de las tintas de ánodo, *buffer-layer* y cátodo sobre el sustrato de LSGM

El área de trabajo del electrodo de la monocelda es de 0.24 cm² (0.6 cm x 0.4 cm). Una rejilla de Pt con un hilo de Pt entrecruzado se utilizó como colector de corriente en el lado aniónico y catódico; la rejilla se fijó con unas pequeñas cantidades de pasta de Pt en puntos separados para asegurar el contacto eléctrico. La Figura II.28 ilustra una vista de la parte anódica y catódica de una pastilla de LSGM con la rejilla y los hilos de Pt.

Una vez que la pastilla está preparada, se monta en un tubo de alúmina para poder realizar las medidas como celda de combustible. Para ello, primeramente se pega un anillo de vidrio de entre 2 y 3 mm encima del tubo de alúmina, para aliviar las tensiones entre la pastilla y el tubo de alúmina durante el calentamiento de la celda.

Después se pega la pastilla de electrolito encima del anillo de vidrio, situando el cátodo hacia arriba y el ánodo hacia abajo. Seguidamente, se pega un capuchón de alúmina encima de la pastilla para protegerla de posibles golpes. Como última etapa, se cubre el anillo de vidrio con una pasta de polvo de vidrio. Esta pasta va a funcionar como sello para evitar fugas del combustible que inutilizarían la celda. Los hilos de Pt de la parte anódica y catódica se conectan a sendos cables de Pt enfundados en varillas de alúmina. La Figura II.30 muestra un corte transversal de una monocelda. La vista final de la monocelda real se ilustra en la Figura II.31.a. Una vez seca la pasta sellante se coloca la celda en un horno tubular vertical (Figura II.31.b) y se calienta con una rampa de $3\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ hasta la temperatura de trabajo.

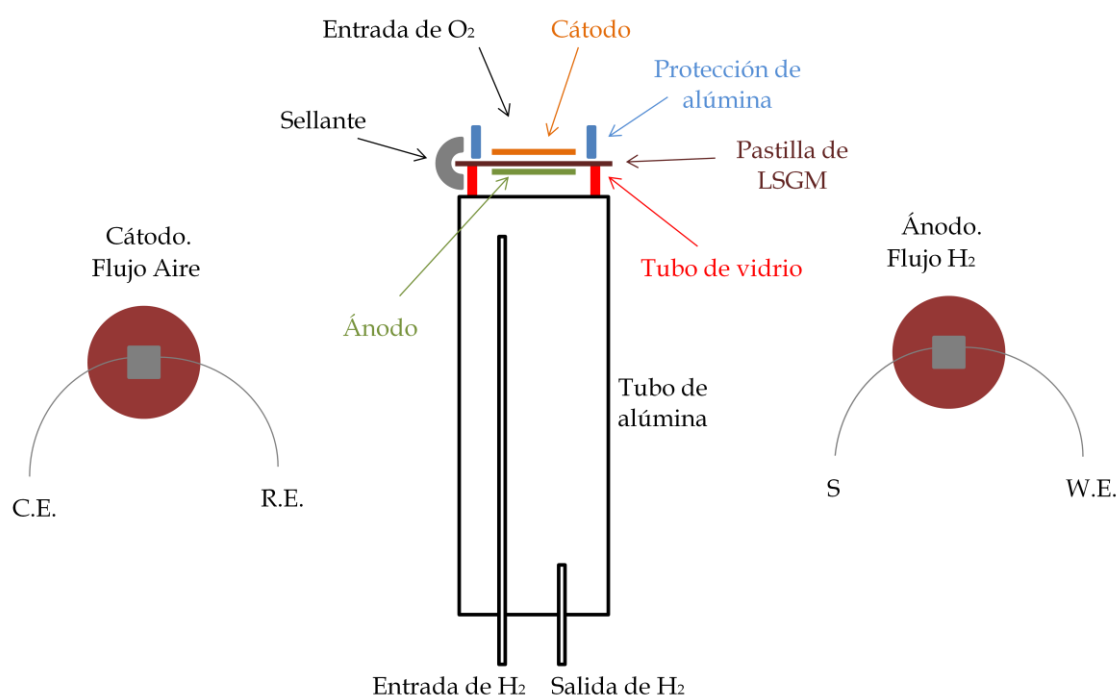


Figura II.30. Corte transversal de una monocelda.

Antes de medir la potencia de la celda se debe registrar la diferencia de potencial generada por la celda con el tiempo, en circuito abierto, es decir, sin paso de corriente, lo que se conoce como potencial en circuito abierto ("open circuit voltaje", OCV). Este potencial dependerá básicamente de las presiones parciales de oxígeno, a ambos lado de la celda y de la temperatura, según la ecuación de Nerst. Durante la rampa de calentamiento se hace pasar una corriente de 5% H_2 por el ánodo, que permite reducir este óxido a la fase activa. La primera medida de OCV con H_2 diluido ya permite evaluar si la celda presenta fugas o no. Una vez comprobado que la celda está bien

sellada se puede proceder a trabajar con H_2 puro y se empieza a medir en el rango de temperaturas establecido (normalmente entre 750 y 850 °C).

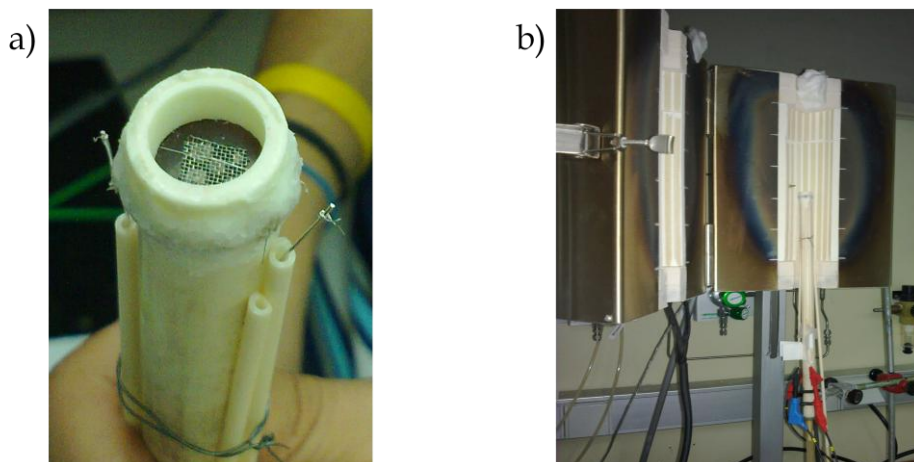


Figura II.31. a) Montaje final de una celda. b) Horno tubular y celda

A continuación, se registran las curvas corriente-voltaje, Figura II.32, a cada temperatura y bajo una atmósfera de H_2 puro, con un Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB 302N cambiando el voltaje de la monocelda desde OCV a 0.1 V, con pasos de 0.010 V, esperando 10 segundos en cada paso. A partir de las mismas, normalizando la densidad de corriente para la superficie de trabajo, se obtiene la correspondiente densidad de potencia como producto de la tensión por la densidad de corriente, lo que permite evaluar el rendimiento de la monocelda.

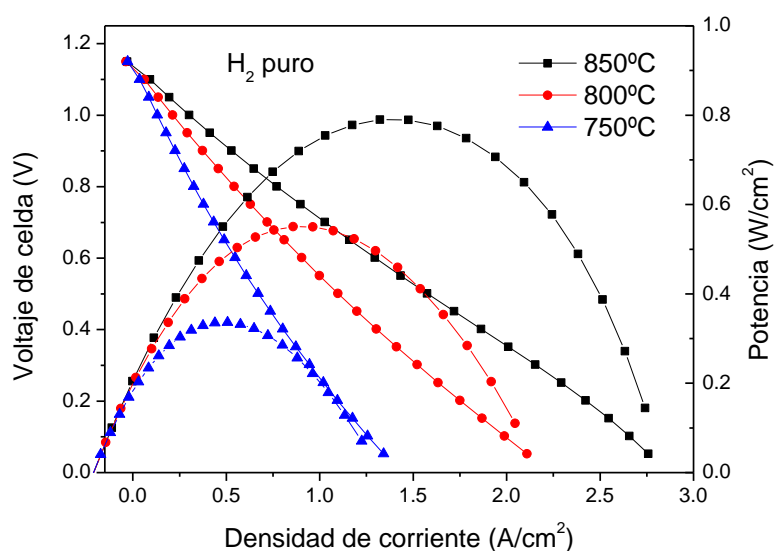


Figura II.32. Curvas corriente-potencial de una pila SOFC y sus correspondientes curvas de potencia de salida, a diferentes temperaturas, bajo H_2 puro.

-
- [1] M.Pechini, *U. S. Pat. No.3* **330** (1967) 697.
- [2] P. A. Lessing, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **68** (5) (1989) 1002.
- [3] Tesis Doctoral Jesús Palma del Val, Universidad Autónoma de Madrid, (1994).
- [4] W. H. Bragg, W.L. Bragg, *X-rays and crystal structure*, G. Bell and Sons, Ltd., (1915)
- [5] Nobel Lectures, *Physics 1901-1921*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1967)
- [6] F. Perrins, W.M. Elsasser, *Journal de physique et le radium* **6** (1935) 194.
- [7] W. M. Elsasser, *C. R. Acad. Sci. Paris* 202 (1936) 1029
- [8] G. L. Squires, "*Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*". Cambridge. 1978
- [9] G.E. Bacon, "*Neutron Diffraction*", Clarendon Press, Oxford (1975)
- [10] Neutron News, **3** (3) (1992) 29-37.
- [11] Institut Laue-Langevin, Grenoble (France) <http://www.ill.eu/>
- [12] Paul Scherrer Institut, Villigen PSI (Switzerland) <http://www.psi.ch/>
- [13] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 151
- [14] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65
- [15] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B*, **192** (1993) 55
- [16] J. Rodríguez-Carvajal, "*FullProf user's guide*" (1998)
- [17] R.A. Young, ed. *The Rietveld Method*. New York: International Union of Crystallography, Oxford University Press Inc., (1995)
- [18] I. D. Brown, *Structure and bonding in crystals*, New York, **2** (1981) 1-30
- [19] I. D. Brown y R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. B* **41**, 1985, 244.
- [20] I. D. Brown y D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B* **41**, 1988, 244.
- [21] N. E. Brese, M. O'Keefe, *Acta Crystallogr. B* **47**, 1991, 192
- [22] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1** (1962) 251.
- [23] F. Tietz. *Solid State Ionics* **5** 1-2 (1999) 129-139
- [24] R.E. Whan, "*Metal Handbook Ninth Edition, Vol. 10 Materials Characterization*" American Society for Metals, 1983.
- [25] Lord Kelvin, *Nature*, **51** (1894-5), 438-40
- [26] F. Wenner, A Method of Measuring Earth Resistivity **12**(4) (1915/16) 478-496.

Capítulo III: Materiales para SOFC.

Nuevos ánodos y cátodos.

III.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha mencionado en la Introducción general, en los últimos años se están realizando muchos esfuerzos para reducir las temperaturas de funcionamiento de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) a una temperatura intermedia (TI) en el intervalo 550-850 °C, lo que reduciría el coste de fabricación y mantenimiento y prevendría la degradación del rendimiento de la celda^[1]. Reducir la temperatura de funcionamiento disminuye la cinética de los electrodos dando como resultado unas grandes resistencias de polarización interfacial; este efecto es más pronunciado para la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Con el fin de disminuir la resistencia de polarización y mejorar el comportamiento de los electrodos a temperaturas más bajas se debe mantener una conductividad mixta iónica y electrónica favorable (MIEC), así como una alta actividad catalítica para la reducción del oxígeno^[2,3]. En este sentido, se han realizado muchos esfuerzos con el fin de desarrollar nuevos materiales de óxido de metales de transición con las propiedades adecuadas.

III.2. Desarrollo de nuevos ánodos: motivación.

Con respecto al ánodo, donde tiene lugar la reacción de oxidación del combustible, se han estudiado diferentes sistemas. Los cermetes convencionales de Ni-YSZ (zirconia estabilizada con ytria) o Ni-LDC (ceria dopada con lantano) catalizan la formación de carbono durante la oxidación directa de combustibles de hidrocarburos y sufren problemas de sinterización durante la operación de la pila^[4-6]. Por otra parte, los ánodos basados en Ni son susceptibles al envenenamiento por azufre^[7], mientras que los cermetes de cobre y óxido de cerio (Cu-CeO₂) carecen de una estabilidad térmica adecuada. El desarrollo de óxidos MIEC estables en las condiciones reductoras de trabajo de un ánodo es una línea importante de investigación para la mejora del comportamiento electroquímico de la pila. Varios trabajos han demostrado un gran rendimiento de las perovskitas dobles basadas en Mo operando en H₂ o incluso con CH₄ como combustible^[8-11]. Este buen comportamiento se ha asociado a^[1]:

- Una perovskita que contiene un catión con valencia mixta del bloque 4d o 5d puede proporcionar una buena conducción electrónica, incluso cuando estos iones sólo ocupan una submatriz de la estructura de la doble perovskita.

- La capacidad del Mo(IV) y Mo(V) para formar iones molibdatos permite una coordinación séxtuple del Mo(IV) para aceptar un electrón mientras pierde un ligando óxido; esta capacidad es la base de la actividad catalítica de los iones Keggin ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)⁻³ para oxidar parcialmente acroleína a ácido acrílico^[12]. Sin embargo el uso de la pareja Mo(IV)/Mo(V) como agente catalizador en una perovskita requiere una perovskita doble con un ion M(II) para equilibrar la carga.

Basándonos en estas ideas pensamos desarrollar nuevos ánodos derivados de SrMoO_3 , generando vacantes de oxígeno mediante dopajes adecuados. La perovskita cúbica SrMoO_3 , que contiene Mo(IV) en la posición B de la estructura perovskita ABO_3 , es conocida por presentar uno de los valores más altos de conductividad eléctrica a temperatura ambiente para un material cerámico ($\sim 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[13]; sin embargo, este óxido estequiométrico en oxígeno no presenta una adecuada difusión de ion oxígeno y por tanto, su conductividad iónica es demasiado baja para su adecuado funcionamiento. Muchos óxidos que contienen Mo(IV) generalmente necesitan ser sintetizados en una atmósfera reductora para evitar la formación de la configuración más estable Mo(VI) (d^0); sin embargo, las fascinantes propiedades de los óxidos basados en Mo(IV) como MoO_2 ^[14] y $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ^[15] justifican los esfuerzos de síntesis que se pudieran necesitar.

La sustitución química en SrMoO_3 ^[16] con elementos trivalentes en la posición B, $\text{SrMo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M= Fe y Cr), podría permitir la introducción de vacantes de oxígeno aumentando la conductividad iónica en este material desarrollando por tanto un conductor mixto con aplicación potencial como ánodo en pilas de combustible de temperatura intermedia.

En este apartado se muestra cómo los materiales así diseñados pueden ser utilizados con éxito como ánodos en pilas SOFC con H_2 como combustible, obteniendo un mejor rendimiento que los cermets convencionales o las dobles perovskitas antes mencionadas^[8-11]. Por este motivo, se han preparado y caracterizado las fases $\text{SrMo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (M= Fe y Cr, $x= 0.1$ y 0.2), que finalmente se han montado y evaluado como ánodos en monoceldas utilizando $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCFO) como cátodo y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) como electrolito. Aquí se aportan los resultados de un estudio completo de caracterización, incluyendo el funcionamiento eléctrico de las monoceldas, dilatometría, conductividad, compatibilidad química, reversibilidad de su

reducción-oxidación y caracterización estructural mediante datos de difracción de neutrones, la cual es una poderosa herramienta^[17] para examinar, *in situ*, los diferentes materiales bajo las condiciones habituales de trabajo de los materiales constituyentes de las SOFC (bajo una atmósfera baja de pO_2 para el ánodo).

III.2.2. $SrMo_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ y 0.3)

III.2.2.1. Síntesis de los materiales.

Las muestras policristalinas en polvo de $SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$ y 0.3) se prepararon por los procedimientos de química suave descritos en el Capítulo II.1.1. Se disolvieron cantidades estequiométricas de $Sr(NO_3)_2$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ y $C_2FeO_4\cdot 2H_2O$ en ácido cítrico (solución al 10%). Tras la descomposición de las resinas a $600^\circ C$ durante 12 horas al aire, se identifican por difracción de rayos x las fases precursoras con estructura scheelita (fases oxidadas $SrMo_{1-x}Fe_xO_{4-\delta}$, con Mo(VI)). Un tratamiento final a $1050^\circ C$ en un horno tubular con un flujo de H_2/N_2 (5%/95%) durante 15 horas llevó a la formación de los óxidos tipo perovskita requeridos. En tratamientos posteriores a altas temperaturas ($1150^\circ C$) en 5% H_2 las fases perovskita persistieron sin formación de fases secundarias.

III.2.2.2 Caracterización estructural.

Las muestras de $SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$ y 0.3) se obtuvieron como polvos negro-rojizos bien cristalizados. Los datos de difracción de rayos X muestran la obtención de fases puras con estructura perovskita cúbica $Pm-3m$ (Figura III.1), con parámetros de red para $x=0.1, 0.2$ y 0.3 de 3.9704 (2), 3.9654 (1) y 3.9605 (2) Å, respectivamente, calculados mediante el refinamiento Rietveld. No se detectaron fases de impurezas. La fase sin dopar, $SrMoO_3$, también se preparó en las mismas condiciones como referencia.

Por otro lado, también se llevó a cabo un estudio mediante difracción de neutrones en polvo (DNP) a temperatura ambiente y a alta temperatura de las muestras dopadas con Fe para analizar en profundidad los detalles estructurales. Las medidas de las muestras

a temperatura ambiente se realizaron introduciendo los polvos en un portamuestras de vanadio, transparente a la radiación de neutrones.

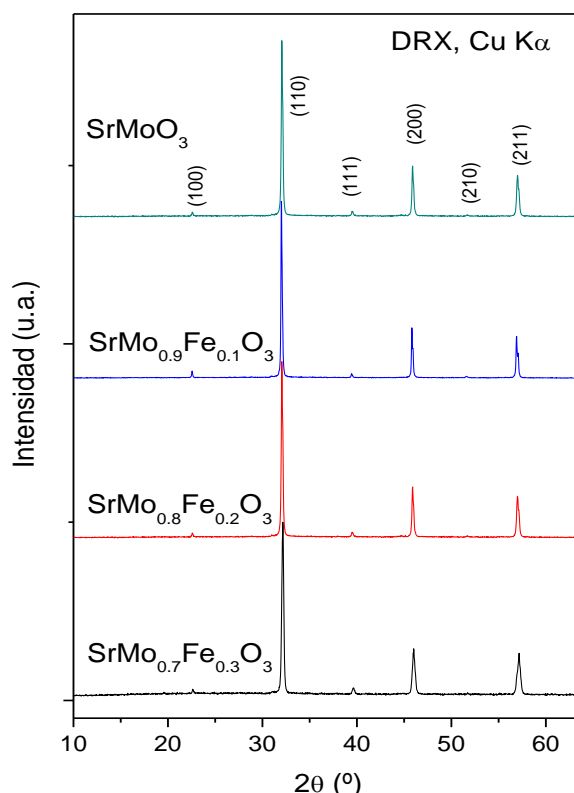


Figura III.1. Patrones de difracción de rayos x con una radiación Cu K α para SrMoO₃ y SrMo_{1-x}Fe_xO_{3- δ} ($x=0.1, 0.2$ y 0.3) característicos de fases puras de perovskitas cúbicas.

La estructura cristalina, que se ilustra en la Figura III.2, se refinó en el grupo espacial $Pm-3m$ (No. 225), con $Z=1$ para todas las fases estudiadas. Los átomos de Sr se sitúan en la posición $1b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), los átomos de Mo y Fe están distribuidos al azar en $1a$ ($0, 0, 0$) y los átomos de oxígeno O1 se sitúan en la posición $3d$ ($\frac{1}{2}, 0, 0$). Los factores de ocupación de los átomos de oxígeno también se refinaron, pudiendo observarse una deficiencia de oxígeno insignificante a temperatura ambiente. La Figura III.3 ilustra el buen acuerdo entre los patrones de neutrones observados y calculados para las muestras SrMo_{1-x}Fe_xO_{3- δ} ($x=0.1, 0.2$ y 0.3) a temperatura ambiente ($T=25$ °C). Para $x=0.3$ fue necesario considerar dos fases perovskita con parámetros muy similares para conseguir un buen acuerdo; creemos que esto se debe a una cierta inhomogeneidad química en dos fases con contenidos de Fe ligeramente diferentes. La fase perovskita minoritaria (segunda fila de reflexiones de Bragg en la Figura III.3 para $x=0.3$) tiene un

parámetro de celdilla ligeramente mayor ($3.9560(2) \text{ \AA}$) y por tanto un contenido en Fe inferior a la fase principal. Este efecto no se observó para $x=0.1$ y 0.2 .

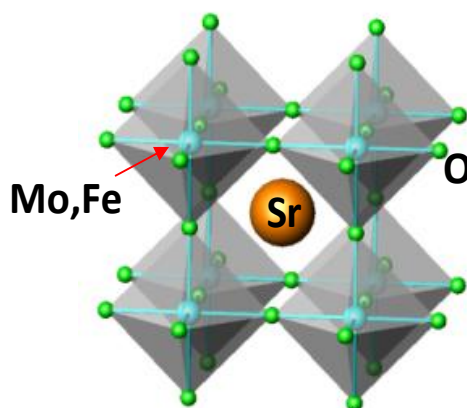


Figura III.2. Dibujo de la estructura cúbica de los compuestos $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ tipo perovskita.

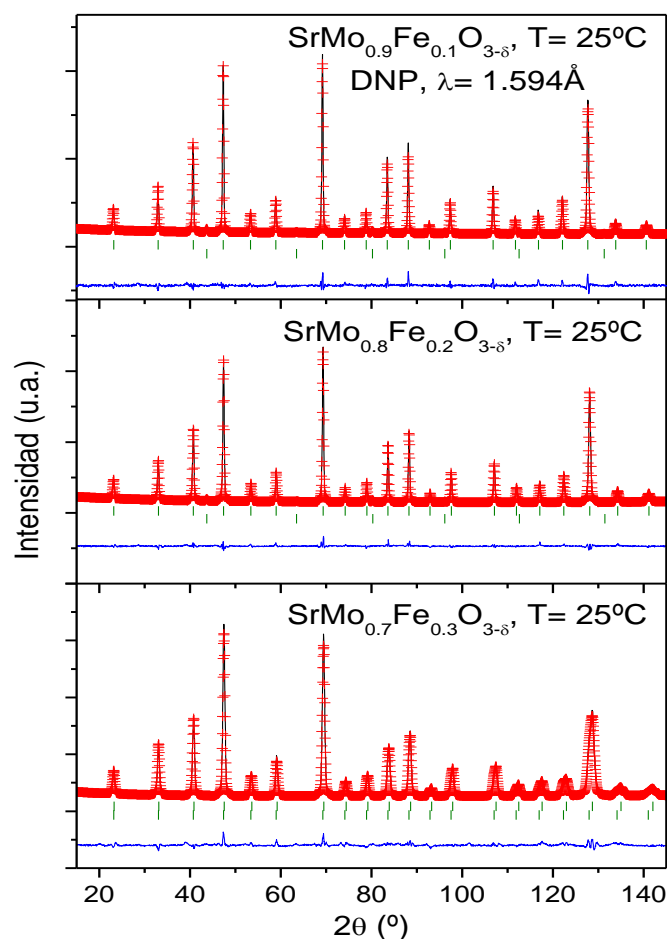


Figura III.3. Refinamiento Rietveld de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$ y 0.3) a partir de los datos de DNP a temperatura ambiente ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$). Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (primeras líneas verdes) y el vanadio (segunda fila para $x=0.1$ y 0.2) o la segunda fase perovskita (para $x=0.3$).

La Tabla III.1 muestra los parámetros de celda, los parámetros atómicos, los factores de desplazamiento, los factores de discrepancia y las distancias interatómicas después de los refinamientos Rietveld de las muestras dopadas a temperatura ambiente.

Tabla III.1. Parámetros de celda, parámetros atómicos, factores de desplazamiento, factores de discrepancia y distancias interatómicas de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ y 0.3) en el grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$ (No. 221), a partir de datos de DNP a 25 °C. Sr se sitúa en la posición $1b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), (Mo,Fe) en $1a$ (0,0,0) y O1 en $3d$ ($\frac{1}{2}, 0, 0$).

| <i>D2B</i> (25 °C) | <i>SrMoO₃</i> * | <i>SrMo_{0.9}Fe_{0.1}O₃</i> | <i>SrMo_{0.8}Fe_{0.2}O₃</i> | <i>SrMo_{0.7}Fe_{0.3}O₃</i> |
|--|----------------------------|--|--|--|
| <i>a</i> (Å) | 3.97629(3) | 3.9605(5) | 3.9542(3) | 3.9435(3) |
| <i>V</i> (Å ³) | 62.869(7) | 62.125(1) | 61.828(1) | 61.327(7) |
| <i>Sr 1b</i> ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) | | | | |
| <i>B_{iso}</i> | 0.77(3) | 1.047(4) | 1.037(2) | 0.721(1) |
| <i>f_{occ}</i> | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| <i>Mo/Fe 1a</i> (0,0,0) | | | | |
| <i>B_{iso}</i> | 0.55(4) | 0.460(3) | 0.284(2) | -0.161(2) |
| <i>Mo/Fe f_{occ}</i> | 1.000 | 0.940(1)/0.06(1) | 0.855(1)/0.145(2) | 0.776(1)/0.224(3) |
| <i>O1 3d</i> ($\frac{1}{2}, 0, 0$) | | | | |
| <i>B_{iso}</i> | 0.75(10) | 1.018(2) | 0.965(1) | 0.717(1) |
| <i>f_{occ}</i> | 1.000 | 0.996(2) | 0.997(1) | 0.989(2) |
| <i>Factores de discrepancia</i> | | | | |
| χ^2 | - | 4.32 | 7.03 | 4.65 |
| <i>R_p</i> (%) | - | 4.70 | 3.53 | 3.84 |
| <i>R_{wp}</i> (%) | - | 5.68 | 4.29 | 4.74 |
| <i>R_{exp}</i> (%) | - | 3.34 | 1.88 | 2.20 |
| <i>R_I</i> (%) | - | 4.02 | 4.92 | 5.32 |
| <i>Distancias</i> (Å) | | | | |
| (Sr) – (O1) | - | 2.8005(2) | 2.7960(2) | 2.7884(1) |
| (Mo/Fe) – (O1) | 1.98814(1) | 1.9802(2) | 1.9771(3) | 1.9718(1) |

* Datos obtenidos a partir de la Ref. [19]

Los parámetros de celda decrecen con el incremento del nivel de dopado de Fe. A temperatura ambiente la longitud de los enlaces $\langle \text{Mo,Fe-O1} \rangle$ se vuelve progresivamente más pequeña (1.9802(2), 1.9771(1) y 1.9718 (1) Å para $x = 0.1, 0.2$ y 0.3 , respectivamente) en comparación a la obtenida para la perovskita inicial de SrMoO_3 ^[18] que es 1.9881(1) Å, incluso cuando el tamaño iónico de Fe^{+3} con alto espín (0.645Å) es prácticamente el mismo que para el Mo(IV) (0.65Å)^[19]. Este hecho podría relacionarse a la contracción de la red por la creación de vacantes de oxígeno al realizar la sustitución parcial de Fe por Mo. Sin embargo, parece más probable que la reducción del tamaño de red pueda estar relacionada con un aumento en el estado de oxidación del Mo de manera constante con el dopaje, dando lugar a un estado de valencia-mixta Mo(IV)-Mo(V) que es proporcional a la tasa de dopaje. El aristotipo (sub-celda cúbica simple) de la doble perovskita $\text{Sr}_2\text{MoFeO}_6$ tiene un parámetro de red de 3.942 Å^[20], que también indica la tendencia del tamaño de la celdilla a disminuir con el dopaje de Fe en la posición del Mo. El resultado, por tanto, es un equilibrio redox entre Mo(IV)-Mo(V) con los iones Fe^{+3} , ya que la subred de oxígeno parece ser mínimamente afectada.

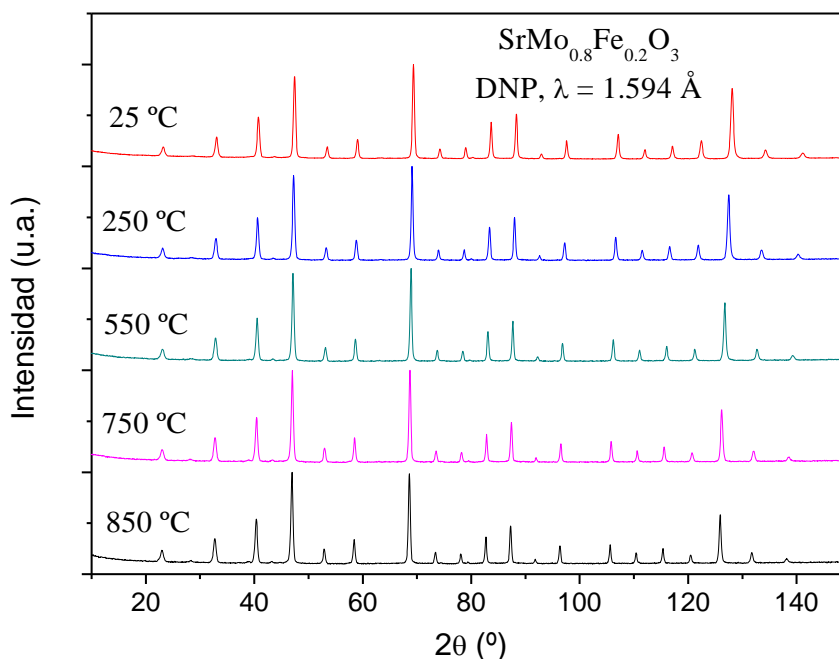


Figura III.4. Evolución térmica de los patrones de DNP para el $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ entre temperatura ambiente y 850 °C.

En segundo lugar, se estudió la evolución térmica de la estructura cristalina bajo las condiciones del ánodo de una SOFC mediante la difracción de neutrones en polvo para $x = 0.2$. Para este propósito, las muestras se contuvieron en un portamuestras de vanadio bajo alto vacío (10^{-6} torr) y los datos de DNP se recogieron *in situ* en un horno a 250, 550, 750 y 850 °C. Los datos de DNP, que se ilustran en la Figura III.4, no muestran ninguna transición estructural en el rango de temperaturas bajo estudio (25-850 °C). Se obtuvo una buena correlación de los factores a las diferentes temperaturas con un modelo estructural de perovskita simple; por ejemplo para $x = 0.2$ se obtuvieron $R_p = 4.33\%$, $R_{wp} = 5.60\%$, $\chi^2 = 2.89$ y $R_I = 6.47\%$ a $T = 850$ °C; la buena calidad de los refinamientos a 550 y 850 °C se ilustran en la Figura III.5. La Tabla III.2 resume los resultados obtenidos de los refinamientos para el $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\epsilon}$ a las diferentes temperaturas bajo estudio.

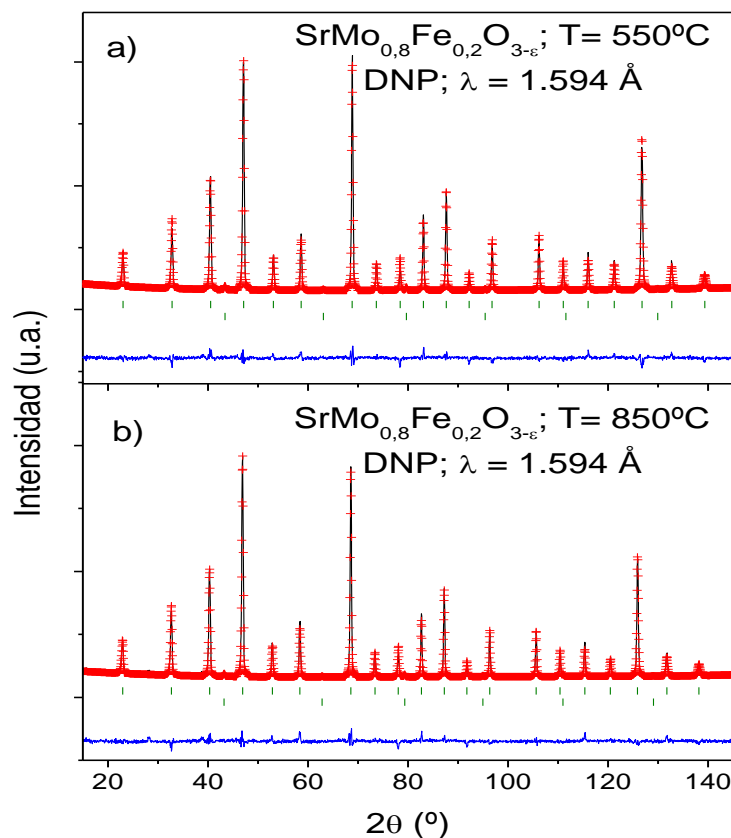


Figura III.5. Refinamiento Rietveld del $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ a partir de los datos de DNP ($\lambda = 1.594$ Å) a $T = 550$ °C (a) y 850 °C (b). Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (primeras líneas verticales verdes) y las provenientes del portamuestras de vanadio (segunda fila).

La evolución térmica del contenido de oxígeno en aire también se estudió por difracción de neutrones. La Figura III.6 ilustra la dependencia de la temperatura de la concentración de vacantes de oxígeno (δ) y los parámetros de celda para $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. El contenido de oxígeno decrece cuando se calienta la muestra en vacío desde un contenido casi estequiométrico $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.992(9)}$ a temperatura ambiente a una fase deficiente en oxígeno con estequiometría $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.952(9)}$ a 850 °C. Este hecho sugiere que la valencia mixta Mo(IV)-Mo(V) se va reduciendo a Mo(IV) a medida que se calienta la muestra, generando vacantes de oxígeno. Es importante destacar que estas vacantes son esenciales para permitir la difusión de los iones O^{2-} en un óxido MIEC. Por otra parte, los factores de desplazamiento isotrópico (B_{iso}) de los átomos de oxígeno aumentan desde 0.965(1) Å a 22 °C hasta 2.582(4) Å a 850 °C, como se muestra en la Figura III.6.b, indicando una alta movilidad o una química lábil de estos átomos de oxígeno, lo que sugiere una alta conductividad iónica a las temperaturas de trabajo de las SOFC.

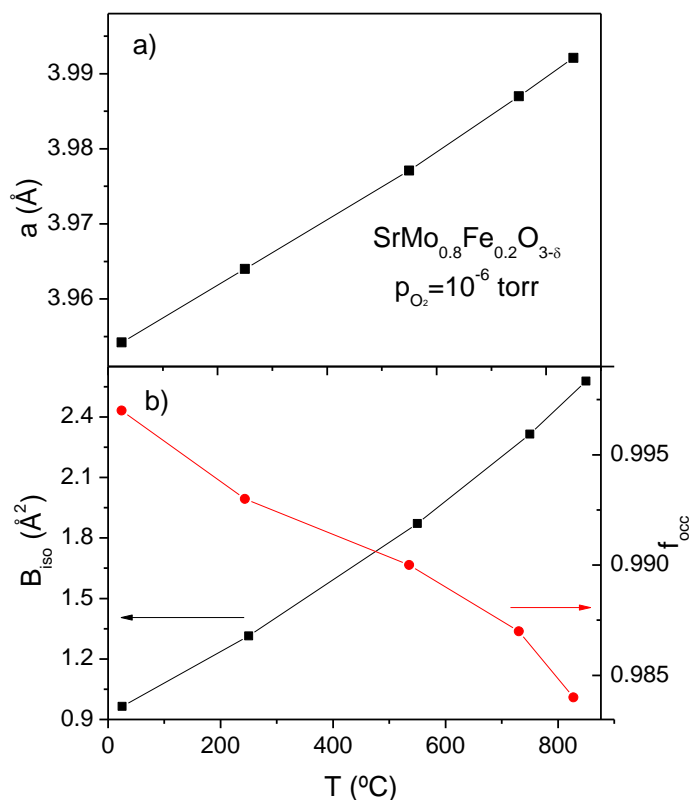


Figura III.6. Variación térmica de a) los parámetros de celda y b) los factores isotrópicos de desplazamiento para los átomos de oxígeno (eje izquierdo) y el factor de ocupación del oxígeno (eje derecho), de los datos de DNP “in situ”.

Tabla III.2. Parámetros de red, parámetros térmicos, factores de desplazamiento, factores de discrepancia y distancias interatómicas (Å) para $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ en el grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$ (No. 221), a partir de DNP desde 25 a 850 °C.

| $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ | 25 | 250 | 550 | 750 | 850 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| a (Å) | 3.9542(3) | 3.9641 (3) | 3.9772(5) | 3.9871(7) | 3.9922(6) |
| V (Å ³) | 61.828(1) | 62.291(1) | 62.911(1) | 63.381(2) | 63.625(2) |
| Sr 1b ($1/2, 1/2, 1/2$) | | | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 1.037(2) | 1.495(4) | 2.059(4) | 2.506(5) | 2.728(5) |
| f_{occ} | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| Mo/Fe 1a (0,0,0) | | | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 0.284(2) | 0.501(3) | 0.610(3) | 0.905(4) | 1.026(4) |
| $\text{Mo/Fe } f_{\text{occ}}$ | 0.855/0.145 | 0.855/0.145 | 0.855/0.145 | 0.855/0.145 | 0.855/0.145 |
| O1 3d ($1/2, 0, 0$) | | | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 0.965(1) | 1.314(2) | 1.871(3) | 2.315(3) | 2.582(4) |
| f_{occ} | 0.997(1) | 0.993(2) | 0.990(1) | 0.987(3) | 0.984(9) |
| Factores de discrepancia | | | | | |
| χ^2 | 7.03 | 3.97 | 4.41 | 5.07 | 4.56 |
| R_p (%) | 3.53 | 4.50 | 4.49 | 4.82 | 4.33 |
| R_{wp} (%) | 4.29 | 5.29 | 5.62 | 6.19 | 5.60 |
| R_{exp} (%) | 1.88 | 3.32 | 3.32 | 3.33 | 3.29 |
| R_I (%) | 4.92 | 6.06 | 6.64 | 6.64 | 6.47 |
| Distancias (Å) | | | | | |
| (Sr) – (O1) | 2.7960(2) | 2.8030(2) | 2.8123(3) | 2.8193(4) | 2.8229(3) |
| (Mo/Fe) – (O1) | 1.9771(3) | 1.9820(2) | 1.9886(3) | 1.9935(4) | 1.9961(3) |

III.2.2.3. Análisis térmico.

La evolución térmica de las muestras se estudió mediante el registro de las curvas de análisis termogravimétrico. El calentamiento de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2$ y 0.3) en oxígeno conduce a la oxidación del mismo dando lugar a las fases $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.1, 0.2$ y 0.3) con estructura cristalina tipo scheelita. La Figura III.7 representa la curva de análisis térmico obtenida en O_2 para la muestra $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, aunque dicho

análisis se realizó para todas las muestras. En el rango de temperatura de 400-500 °C se observa una incorporación de átomos de oxígeno de 0.99, 0.75, 0.67 y 0.64 para $x=0$, 0.1, 0.2 y 0.3, respectivamente. El recuadro superior de la Figura III.7 ilustra el patrón de difracción de rayos x refinado para la fase scheelita para $x=0.2$ defectuosa en oxígeno en el grupo espacial $I4_1/a$ (No. 88) después del análisis termogravimétrico. Los átomos de Sr se sitúan en la posición $1b$ ($0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}$), los átomos de Mo y Fe están distribuidos al azar en $1a$ ($0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$) y los átomos de oxígeno O1 se sitúan en la posición $3d$ (x, y, z). El posterior tratamiento térmico de la fase scheelita oxidada en atmósfera reductora ($5\%H_2/95\%N_2$), restauró la fase reducida perovskita, confirmando la reversibilidad requerida en los ciclos de oxidación-reducción.

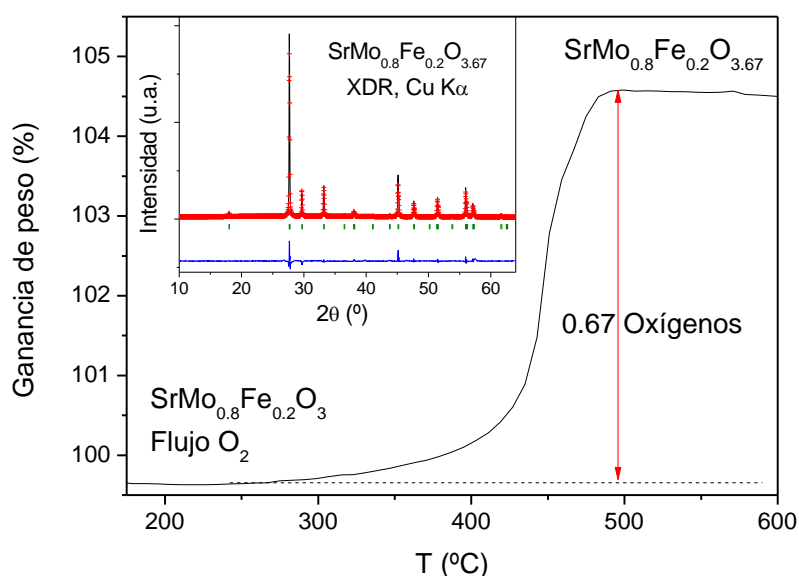


Figura III.7. Análisis térmico en flujo de O_2 (curvas termogravimétricas) de la perovskita $SrMo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, mostrando una escalón en la oxidación a la fase scheelita; el recuadro muestra el refinamiento Rietveld a partir de datos de DRX de la estructura de los productos de oxidación de la fase scheelita para $x=0.2$.

III.2.2.4. Coeficiente de expansión térmica.

Con el fin de determinar la compatibilidad mecánica de los materiales en estudio con los otros componentes de una pila, se realizaron las medidas de dilatación térmica de las muestras densificadas en una atmósfera H_2/N_2 (5%/95%). La densificación de los polvos se realizó primero en aire a 950 °C durante 12h y finalmente en un flujo de H_2/N_2 (5%/95%) a 900 °C durante 15 h. El análisis dilatométrico se llevó a cabo entre

35 y 850 °C durante varios ciclos; los datos sólo se registraron durante el calentamiento. La Figura III.8.a no muestra ningún cambio brusco en la expansión térmica de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-6}$ dentro del rango de temperaturas medidas. Los coeficientes de expansión térmica (CET) medidos bajo una atmósfera de H_2/N_2 (5%/95%) entre 350 y 850 °C son $12.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $13.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $12.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para $x = 0.1, 0.2$ y 0.3 , respectivamente; el valor para $x = 0.2$ se encuentra en concordancia con el obtenido a partir de datos de difracción de neutrones durante el calentamiento de $11.61 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Por otro lado, también se midió la expansión térmica de las fases oxidadas con estructura tipo scheelita en aire (Figura III.8.b). En este caso, como en el anterior, no se observan variaciones bruscas de la expansión de las fases sino que la dilatación presenta un comportamiento lineal. Los valores de coeficientes de expansión térmico obtenidos para las fases entre 350 y 850 °C son muy similares a los de las fases perovskitas reducidas por lo que no se esperan problemas de compatibilidad mecánica durante los ciclos de oxidación-reducción. Por ejemplo, la expansión térmica de la fase scheelita defectuosa en oxígeno para $x = 0.1$ muestra un valor de $13.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en aire, muy similar a la obtenida para la perovskita reducida ($12.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) y que se ajusta perfectamente con los valores que por lo general poseen los electrolitos SOFC.

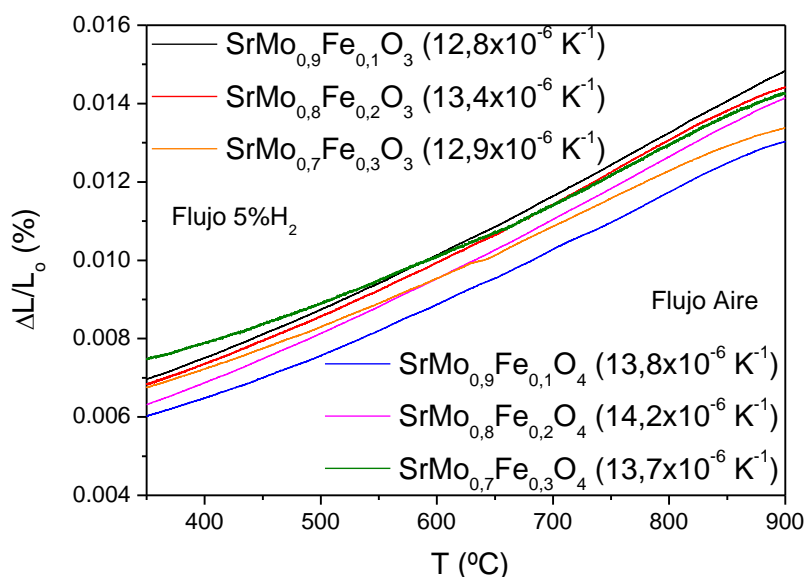


Figura III.8. Expansión térmica determinada por dilatometría para las series $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ en 5% H_2 /95% N_2 y $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ en aire.

III.2.2.5. Compatibilidad química.

La compatibilidad química de la serie $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ con el electrolito $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) se ha estudiado mezclando ambos materiales en polvo al 50 % y calentando la mezcla a una temperatura de 900 °C en una atmósfera de H_2/N_2 (5%/95%) durante 24 horas. La Figura III.9 muestra un análisis Rietveld del producto para $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, que consiste en una mezcla de ambas fases perovskitas inalteradas. También se realizaron otros estudios con electrolitos típicos de las SOFC, como zirconia dopada con ytria (YSZ) y ceria dopada con samario (SDC), en las que tampoco se observó ninguna reacción entre los materiales.

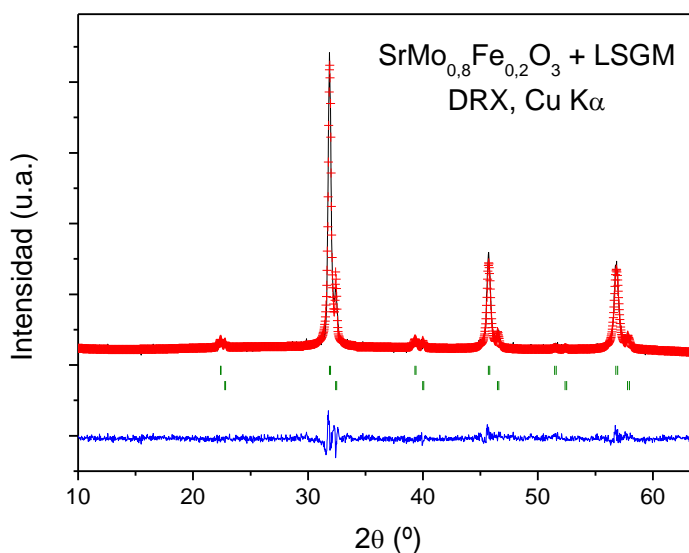


Figura III.9. Refinamiento Rietveld a partir de DRX de la mezcla de LSGM y $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ después de un tratamiento térmico a 900°C en H_2/N_2 (5%/95%), no mostrando producto alguno de reacción entre ambas fases sino los reactivos iniciales. La primera y segunda serie de posiciones de Bragg corresponden al $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ y al LSGM, respectivamente.

III.2.2.6. Conductividad eléctrica.

La Figura III.10 muestra la variación térmica de la conductividad eléctrica del $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2$ y 0.3) medida en barras rectangulares sinterizadas en un atmósfera H_2/N_2 (5%/95%). La resistencia se midió por el método de las 4 puntas en corriente continua; se aplicó una corriente de 100 mA y se registró la caída de potencial en un potenciostato-galvanostato Autolab 302N. Las fases reducidas con estructura tipo perovskita presentan una conductividad tipo metálica en condiciones reductoras como

se observa en la Figura III.10. Se observa una clara disminución de la conductividad eléctrica cuando aumenta el contenido de Fe, probablemente debido a que la presencia de Fe^{3+} disminuye los caminos para la conducción electrónica a través de los enlaces Mo-O-Mo. Como era de esperar, cuando la fase perovskita se oxida a la estructura scheelita, ésta se convierte en aislante debido a la oxidación del Mo a Mo(VI) con configuración d^0 .

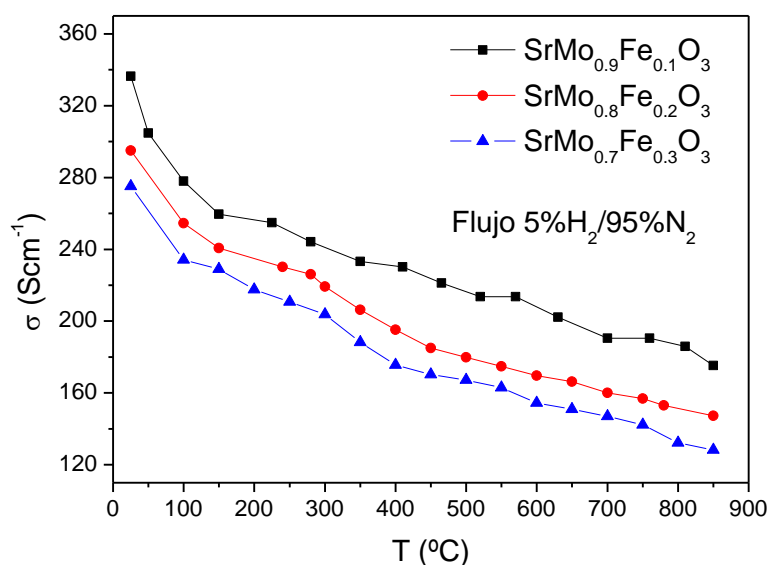


Figura III.10. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2$ y 0.3)

III.2.2.7. Medidas de monocelda.

El estudio del funcionamiento del sistema $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2) como ánodo en pilas de combustible de óxido sólido se evaluó en monoceldas con una configuración soportada sobre el electrolito, utilizando como tal LSGM con un espesor de 300 micras. La Figura III.11 ilustra el voltaje de la pila y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a 800 y 850 °C, para las monoceldas alimentadas con H_2 puro para el ánodo con $x = 0.1$. Las densidades de potencia máximas generadas por la celda son de 578 y 874 mW/cm^2 , respectivamente. El recuadro de la Figura III.11 muestra la densidad de potencia de la monocelda en función del número de ciclos realizados. La potencia de salida aumenta durante los primeros 20 ciclos ya que se está produciendo la reducción completa del ánodo; este proceso corresponde a la activación de la celda.

Después de 20 ciclos la densidad de potencia se mantiene estable en el máximo mencionado anteriormente de 874 mW/cm² a 850°C.

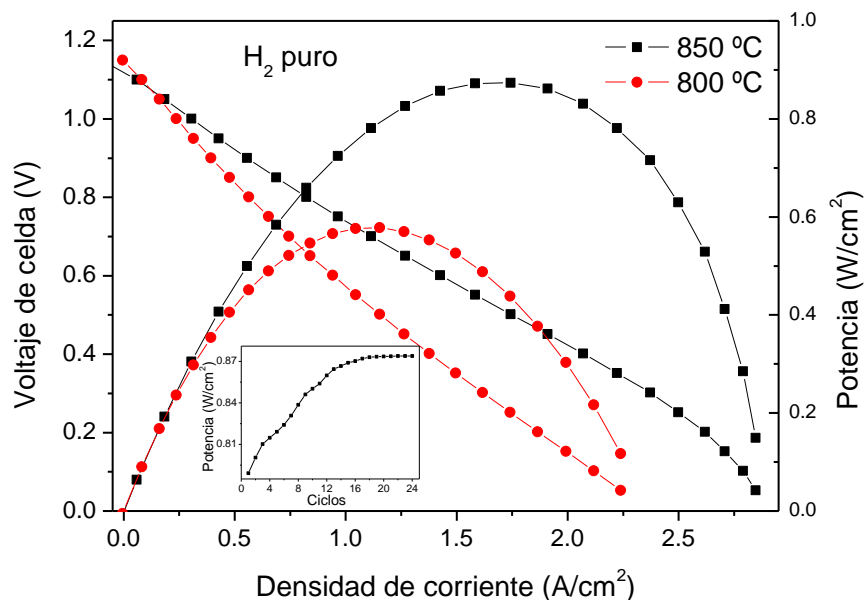


Figura III.11. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de la celda con una configuración SMFO($x=0.1$)/LDC/LSGM/SCFO en H₂ puro medido a $T=800$ y 850°C . El recuadro muestra la evolución de la densidad de potencia como función del número de ciclos a 850°C .

La Figura III.12 ilustra el voltaje de la celda y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a 800 y 850°C para las monoceldas alimentadas con H₂ puro para el ánodo con $x=0.2$. Las densidades de potencia máximas generadas por la celda son 551 y 790 mW/cm^2 , respectivamente. El recuadro en la Figura III.12 ilustra una vista del lado anódico de la celda. Aunque los dos ánodos presentan unos magníficos valores, se observa una ligera disminución de la potencia de las celdas del ánodo con $x=0.2$ con respecto al de $x=0.1$.

Esta reducción de la densidad de potencia podría estar relacionada con la disminución del contenido de Mo en el ánodo en la muestra $x=0.2$, ya que se considera al molibdeno responsable de la oxidación catalítica del combustible^[8]. Con el fin de comparar el rendimiento de los ánodos SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-δ} con el cermet habitual de Ni, se construyó y evaluó una celda idéntica a las anteriores utilizando como ánodo el cermet Ni-Ce_{0.8}La_{0.2}O_{2-δ} (LDC). Es importante señalar que utilizando LSGM como electrolito puede producirse una reacción entre el electrolito y el Ni debido a la difusión del Ni en

el LSGM que conduce a la formación de una fase con una alta resistencia que da lugar a la degradación del rendimiento de la celda^[21,22]. Algunos autores han observado que el uso de una capa separadora entre el ánodo y el electrolito, habitualmente llamada “buffer layer”, como el óxido de cerio dopado con lantano (LDC), ayuda a minimizar la reacción entre el níquel y el LSGM mejorando el rendimiento de la celda^[23,24]. Por otro lado, Zhang et al.^[25] evidenció que la temperatura de sinterización del ánodo del cermet de Ni-Ceria con el electrolito LSGM es determinante para controlar la reactividad entre ambas especies. En este trabajo se observó que la sinterización del ánodo a 1250°C muestra una polarización mínima del ánodo siendo ésta la temperatura óptima de sinterización para depositar el cermet de Ni-ceria en el electrolito de LSGM^[22]. Por esta razón, utilizamos estas condiciones para depositar y sinterizar el cermet en el lado anódico de la monocelda. La Figura III.12 incluye la densidad de potencia obtenida a 850°C para el cermet estándar de Ni-LDC, que presenta una potencia de salida mucho más baja con respecto a los ánodos de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. De hecho, la Figura III.12 muestra una pérdida de más del 50% de la densidad de potencia cuando se utiliza el ánodo de cermet a 850°C, disminuyendo de 790 a 300 mW/cm².

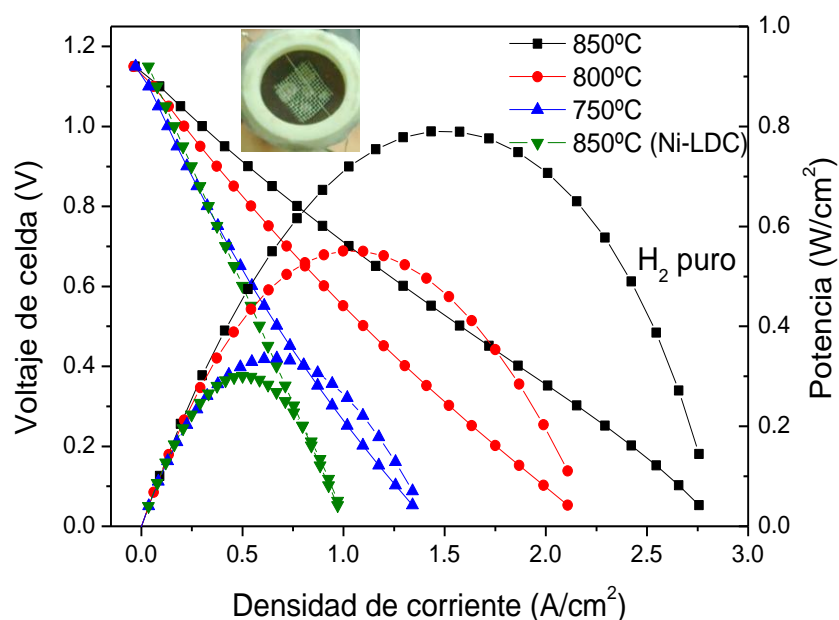


Figura III.12. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de la celda con una configuración SMFO($x = 0.1$)/LDC/LSGM/SCFO en H₂ puro. El rendimiento a 850°C se compara con el obtenido con un ánodo de cermet estándar Ni-LDC; se observa una pérdida de más del 50 % en la densidad de potencia. El recuadro muestra una fotografía del lado anódico de la monocelda.

Por último se realizó una prueba utilizando hilos y tinta de oro en el ánodo en vez de con Pt; algunos artículos^[26,27] mencionan este método como más fiable ya que el Pt puede favorecer las medidas de densidad de potencia. La Figura III.13 ilustra el voltaje de la celda y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a 800 y 850 °C para las monoceldas alimentadas con H₂ puro para el ánodo con $x = 0.2$. Las densidades de potencia máximas generadas por la celda son 622 y 948 mW/cm², respectivamente. Con el uso de las rejillas de oro en el ánodo, la potencia se ve incrementada obteniendo aproximadamente 1 W/cm², unos magníficos valores como ánodo.

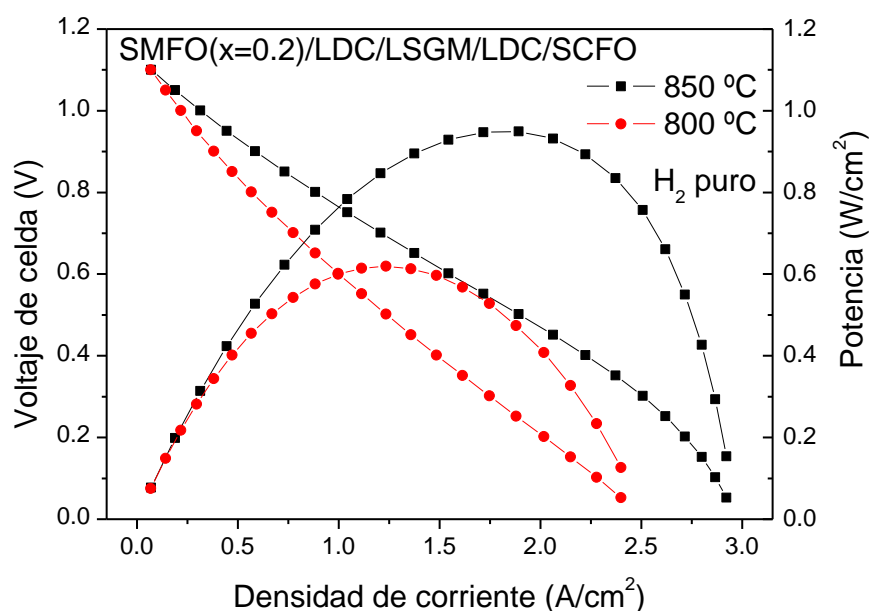


Figura III.13. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de la celda con una configuración SMFO($x = 0.2$)/LDC/LSGM/SCFO en H₂ puro. Esta vez se utilizó hilos y tinta de oro en el ánodo.

III.2.2.8. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura III.14 muestra la sección transversal de las micrografías de microscopía electrónica de barrido ("Scanning Electron Microscopy", SEM) de la intercara electrodo-electrolito-electrodo después de los test de celda para el ánodo $x=0.2$. Las imágenes de SEM, presentan una capa de electrolito bastante densa y homogénea, sin

grietas ni dislocaciones evidentes. Se estima que los espesores de las capas de SMFO, SCFO y LSGM son de aproximadamente 10, 10 y 30 μm , respectivamente; los tamaños de grano medio de las partículas para LDC, SMFO y SCFO son de aproximadamente 1 μm . Además, el ánodo presenta una buena porosidad y tampoco se observa la formación de grietas o deslaminación de los electrodos tras el funcionamiento de la monocelda.

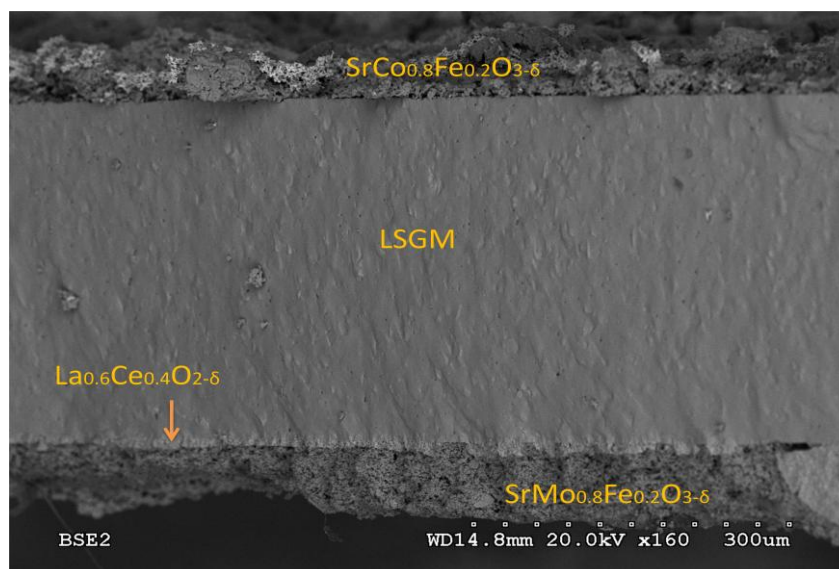


Figura III.14. Micrografías de SEM de la sección transversal de la intercara SMFO($x=0.2$)/LDC/LSGM/SCFO

III.2.2.9. Conclusiones.

En resumen, con el presente estudio se ha demostrado que los óxidos de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$ y 0.3) pueden ser empleados con éxito como materiales de ánodo en una celda de óxido sólido con LSGM como electrolito. El buen funcionamiento queda evidenciado con unas densidades de potencia máximas de 870 y 790 mW/cm^2 a 850 $^\circ\text{C}$ con H_2 puro como combustible para las muestras de $x=0.1$ y 0.2 , respectivamente, que superan con creces a las obtenidas con el cermet habitual. Podemos relacionar el buen desempeño observado en las pruebas de monocelda con las características estructurales obtenidas a partir de los datos de difracción de neutrones en polvo recogidos en las condiciones habituales de trabajo de un ánodo (bajo $p\text{O}_2$) en una SOFC. La estructura cristalina ha sido refinada a temperatura ambiente en el grupo espacial cúbico $Pm-3m$ y no se han observado transiciones estructurales dentro del

intervalo de temperaturas estudiadas (25-850°C). La presencia de una cantidad significativa de vacantes de oxígeno a la temperatura de trabajo, junto con altos factores térmicos isotrópicos sugieren una alta movilidad de iones O^{2-} .

El extraordinario rendimiento del material como ánodo se puede relacionar con la relación de la alta conductividad electrónica asociada a la muestra prístina, $SrMoO_3$ y las vacantes de oxígeno inducidas mediante el dopaje de Fe; el resultado es un ánodo con excelentes propiedades para la oxidación de hidrógeno en una pila de combustible de óxido sólido a temperaturas intermedias. Todas las fases perovskitas estudiadas presentan un comportamiento tipo metálico con valores de conductividad por encima de 120 Scm^{-1} a las temperaturas habituales de trabajo. Los coeficientes de expansión térmica están entre 12.8 a $13.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, muy cercanos a los del resto de componentes de la celda. Además, la reversibilidad de la reducción-oxidación entre la fase scheelita $Sr(Mo,Fe)O_4$ y la fase perovskita $Sr(Mo,Fe)O_3$ hace posible la ciclabilidad necesaria de las celdas durante su operación.

III.2.3. $SrMo_{1-x}Cr_xO_3$ ($x=0, 0.1$ y 0.2)

III.2.3.1. Síntesis de los materiales.

Como complemento al dopaje con Fe^{3+} , se intentó también dopar $SrMoO_3$ con Cr^{3+} , pues este catión trivalente es estable en condiciones reductoras y se adapta perfectamente a la coordinación octaédrica de las posiciones B de la perovskita. Las muestras policristalinas en polvo de $SrMo_{1-x}Cr_xO_{3-\delta}$ ($x=0.1$ y 0.2) se prepararon por procedimientos de química suave (Capítulo II.1.1), obteniendo previamente como precursores las correspondientes fases tipo scheelita $SrMo_{1-x}Cr_xO_4$ ($x=0.1$ y 0.2). Para ello, se disolvieron en ácido cítrico (solución al 10%) las cantidades estequiométricas de $Sr(NO_3)_2$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ y $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Las fases tipo scheelita (fases oxidadas, con Mo(VI)) se identificaron por DRX tras el tratamiento a 600°C al aire de los precursores. Un tratamiento final a 1100°C en un horno tubular con un flujo de H_2/N_2 (5%/95%) durante 15 h condujo a la formación de los óxidos tipo perovskita requeridos. Tratamientos posteriores a altas temperaturas (1150°C) en 5% H_2 demostraron que las perovskitas obtenidas son estables y no llevan a la formación de fases secundarias.

III.2.3.2. Caracterización estructural.

Las muestras $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$ y 0.2) se obtuvieron como polvos policristalinos bien cristalizados. Mediante los patrones de difracción de rayos x (DRX) de laboratorio se identificaron fases únicas de perovskitas cúbicas, como ilustra la Figura III.15; los parámetros de red obtenidos para $x=0, 0.1$ y 0.2 son 3.9704 (2), 3.9666 (3) y 3.9540 (4) Å, respectivamente, calculados mediante el refinamiento Rietveld. No se detectó ninguna fase de impureza en los diagramas de rayos x.

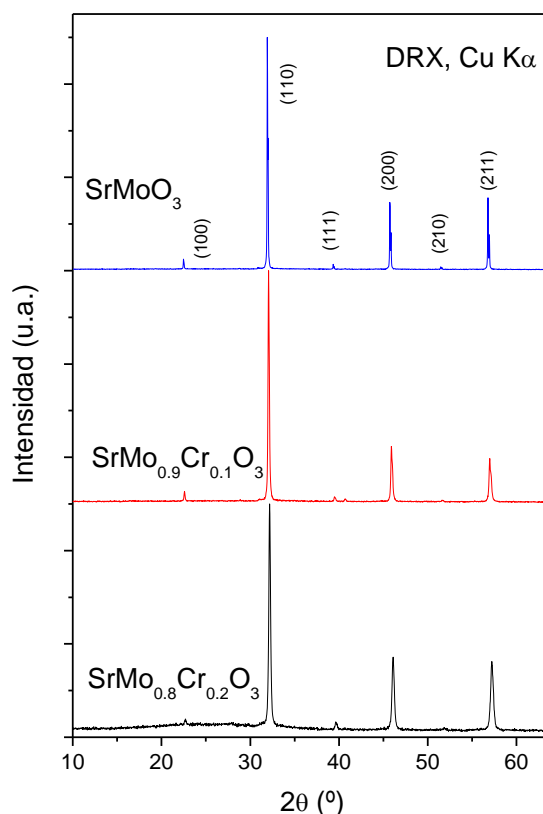


Figura III.15. Patrones de difracción de rayos x con una radiación Cu K α para SrMoO_3 y $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$ y 0.2) característicos de fases puras de perovskitas cúbicas.

En este caso también se usó la técnica de difracción de neutrones en polvo (DNP) a temperatura ambiente para estudiar en más profundidad los detalles estructurales de estas fases en relación con la distribución de Mo/Cr y el contenido de oxígeno. La estructura cristalina, que se ilustra en la Figura III.2, se definió en el grupo espacial $Pm-3m$ (No. 225), con $Z=1$. Los átomos de Sr se sitúan en la posición $1b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), los átomos de Mo y Cr están distribuidos al azar en $1a$ (0, 0, 0) y los átomos de oxígeno O1

en la posición $3d$ ($\frac{1}{2}$, 0, 0). Los factores de ocupación de los átomos de oxígeno se refinaron observándose una deficiencia de oxígeno insignificante a temperatura ambiente. La Figura III.16 ilustra la buena relación entre los patrones de neutrones observados y calculados para las muestras $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$ y 0.2) a temperatura ambiente. En el caso de la muestra de $x=0.2$ se revela una segunda fase de perovskita con menor cantidad de Cr que posee un parámetro de red ligeramente mayor ($3.9639(2)$ Å), que no se observa mediante difracción de rayos x (Figura III.15). La cristalinidad de la fase con $x=0.2$ es inferior, como se observa por la mayor anchura de las reflexiones a altos ángulos en la Fig. III.16.

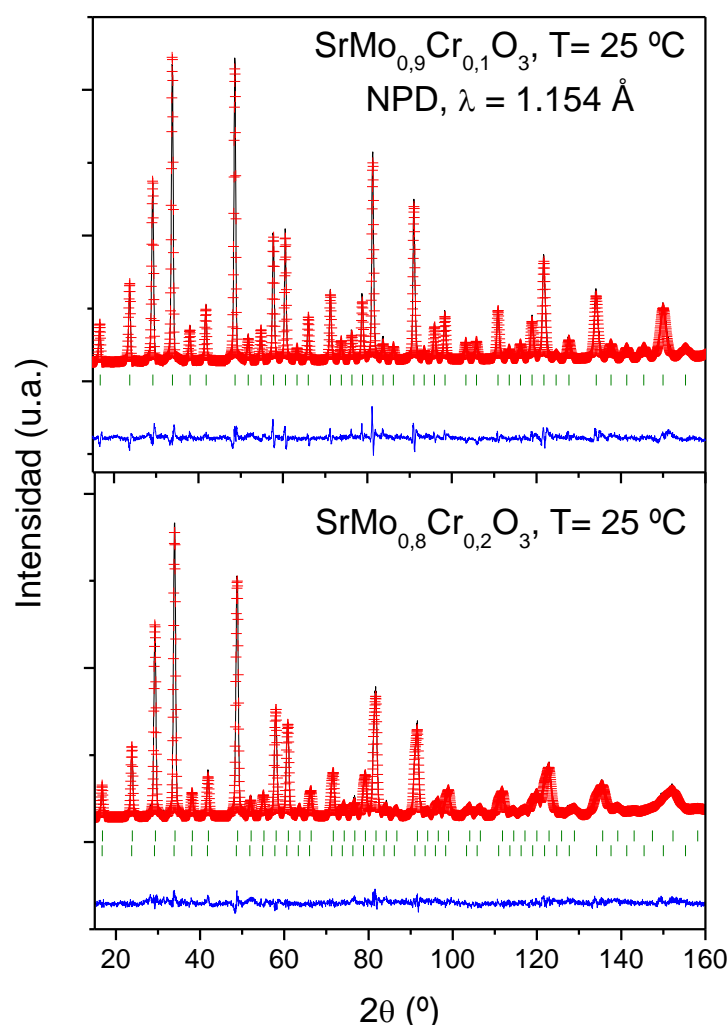


Figura III.16. Refinamiento Rietveld de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$ y 0.2) a partir de los datos de DNP a temperatura ambiente ($\lambda=1.594$ Å). Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (primeras líneas verdes) y una segunda fase perovskita deficiente en Cr (segunda serie de líneas), con un parámetro de celdilla ligeramente mayor.

La Tabla III.3 incluye los parámetros de celda, los parámetros atómicos y de desplazamiento, los factores de discrepancia y las distancias interatómicas después de los refinamientos Rietveld a partir de datos de DNP a 25 °C. Los parámetros de celda decrecen a medida que aumenta el nivel de dopado de Cr, al igual que ocurre con la longitud de los enlaces <Mo,Cr-O1> que van disminuyendo progresivamente desde 1.9821(1) a 1.9746(2) Å para $x = 0.1$ y 0.2 , respectivamente cuando se comparan con las de la perovskita inicial de SrMoO_3 ^[18] que es de 1.9881(1) Å. En este caso, la reducción de tamaño era de esperar ya que el tamaño iónico de Cr^{+3} (0.615Å) es menor que para el Mo(IV) (0.65Å)^[19] pero como en el caso anterior (dopaje con Fe), no podemos descartar que se esté también favoreciendo la oxidación del Mo dando lugar a un estado de valencia-mixta Mo(IV)-Mo(V) y promoviendo la reducción del parámetro de red.

Tabla III.3. Parámetros de red, parámetros térmicos, factores de discrepancia y distancias interatómicas de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2) en el grupo espacial cúbico $Pm-3m$ (no. 221), de DNP a 25 °C. Sr se sitúa en la posición $1b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), (Mo,Cr) en $1a$ (0, 0, 0) y O1 en $3d$ ($\frac{1}{2}, 0, 0$).

| <i>D2B (25 °C)</i> | <i>SrMoO₃*</i> | <i>SrMo_{0.9}Cr_{0.1}O₃</i> | <i>SrMo_{0.8}Cr_{0.2}O₃</i> |
|--|---------------------------|--|--|
| <i>a</i> (Å) | 3.97629(3) | 3.9641(7) | 3.9531(3) |
| <i>V</i> (Å ³) | 62.869(7) | 62.295(2) | 61.798(2) |
| <i>Sr 1b</i> ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) | | | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 0.77(3) | 0.894(2) | 0.925(4) |
| <i>f_{occ}</i> | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| <i>Mo/Fe 1a</i> (0,0,0) | | | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 0.55(4) | 0.313(3) | 0.121(4) |
| <i>Mo/Fe f_{occ}</i> | 1.000 | 0.910(1)/0.09(1) | 0.840(2)/0.160(1) |
| <i>O1 3d</i> ($\frac{1}{2}, 0, 0$) | | | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 0.75(10) | 0.845(2) | 0.889(2) |
| <i>f_{occ}</i> | 1.000 | 0.995(2) | 0.994(1) |
| Factores de discrepancia | | | |
| χ^2 | - | 3.65 | 2.16 |
| <i>R_p</i> (%) | - | 6.09 | 4.56 |
| <i>R_{wp}</i> (%) | - | 7.76 | 5.75 |
| <i>R_{exp}</i> (%) | - | 4.12 | 4.12 |
| <i>R_I</i> (%) | - | 6.94 | 6.86 |
| Distancias (Å) | | | |
| (Sr) - (O1) | - | 2.8031(3) | 2.7882(2) |
| (Mo/Fe) - (O1) | 1.98814(1) | 1.9821(1) | 1.9746(2) |

* Datos obtenidos a partir de la Ref. [19]

III.2.3.3. Análisis térmico

La evolución térmica de las muestras se estudió mediante el registro de las curvas de termogravimetría. El calentamiento de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2) en atmósfera de oxígeno condujo a la oxidación del material para dar lugar a $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3+\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2) con una estructura cristalina tipo scheelita. La Figura III.17 muestra las curvas de análisis térmico obtenidas en O_2 para todas las muestras, junto con las de SrMoO_3 . En el rango de temperatura de 400-425 °C se observa una incorporación de átomos de oxígeno de 0.82 y 0.83 para $x = 0.1$ y 0.2 , respectivamente. Es notable que la incorporación de oxígeno ocurre a temperaturas más bajas y de forma mucho más abrupta para las muestras dopadas con Cr, con respecto a SrMoO_3 ; este hecho sugiere que las muestras dopadas de hecho contienen estados de valencia mixta que les confieren una mayor inestabilidad frente a la oxidación.

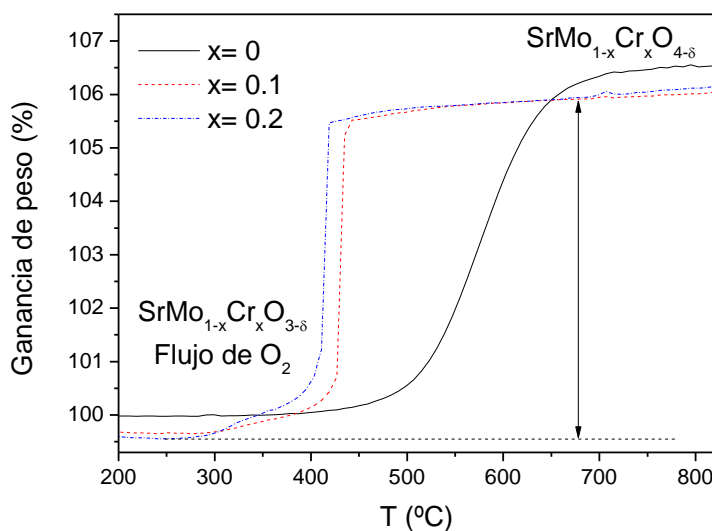


Figura III.17. Análisis térmico en flujo de O_2 (curvas termogravimétricas) de la perovskita $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2), mostrando una escalón de oxidación a la fase scheelita.

La Figura III.18 muestra el patrón de difracción de rayos x refinado para la fase scheelita deficiente en oxígeno para $x = 0.2$ que pertenece al grupo espacial $I4_1/a$ (No. 88). Los átomos de Sr se sitúan en la posición $1b$ ($0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}$), los átomos de Mo y Cr están distribuidos al azar en $1a$ ($0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}$) y los átomos de oxígeno O1 se sitúan en la posición $3d$ (x, y, z). La Tabla III.4 resume los parámetros de red y los factores de discrepancia de las fases scheelitas $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ después de los refinamientos Rietveld a partir de

los datos de DRX a temperatura ambiente. El tratamiento térmico de la fase scheelita en atmósfera reductora H_2/N_2 (5%/95%), restauró la fase perovskita, confirmando la reversibilidad requerida en los ciclos de oxidación-reducción. Los mismos resultados se obtuvieron para la muestra de $x=0.1$.

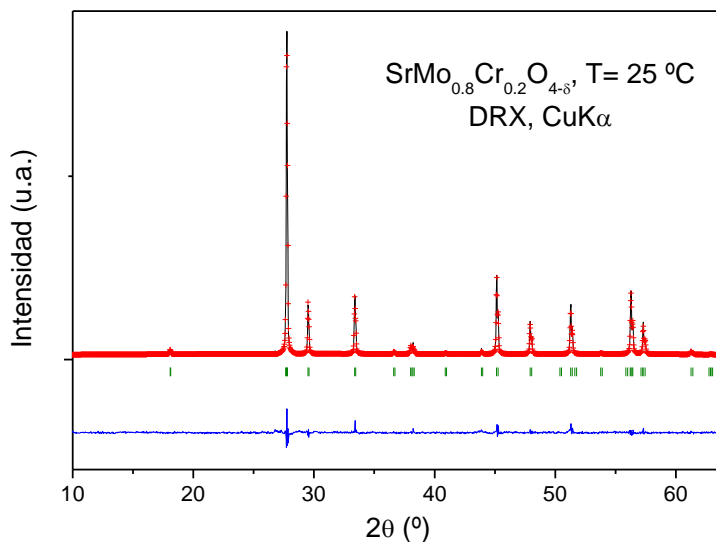


Figura III.18. Refinamiento Rietveld de los datos de difracción de rayos x de los productos de oxidación de la fase scheelita para $x=0.2$.

Tabla III.4. Parámetros de red y factores de discrepancia para la fase scheelita $SrMo_{1-x}Fe_xO_4$ en el grupo espacial $I4_1/a$ (No. 88), a partir de DRX a 25 °C.

| DRX | $SrMoO_4$ | $SrMo_{0.9}Fe_{0.1}O_4$ | $SrMo_{0.8}Fe_{0.2}O_4$ |
|---|------------|-------------------------|-------------------------|
| a (Å) | 5.3968(2) | 5.3831(3) | 5.3631(1) |
| b (Å) | = | = | = |
| c (Å) | 12.0434(2) | 12.0844(2) | 12.1244(3) |
| V (Å ³) | 350.77(3) | 349.81(2) | 348.742(2) |
| Sr 1b ($1/2, 1/2, 1/2$) | | | |
| Mo/Fe 1a (0,0,0) | | | |
| Mo/Fe f_{occ} | 1.00/0.0 | 0.91(1)/0.09(1) | 0.82(1)/0.18(2) |
| O1 3d ($1/2, 0, 0$) | | | |
| Factores de discrepancia | | | |
| χ^2 | 2.25 | 2.25 | 2.25 |
| R_p (%) | 5.42 | 5.42 | 5.42 |
| R_{wp} (%) | 6.29 | 6.29 | 6.29 |
| R_{exp} (%) | 5.87 | 5.87 | 5.87 |
| R_I (%) | 6.96 | 6.96 | 6.96 |

III.2.3.4. Coeficiente de expansión térmica.

Con el fin de determinar la compatibilidad mecánica de los materiales bajo estudio con los otros componentes de una pila, se realizaron las medidas de dilatación térmica de las cerámicas densificadas en una atmósfera H_2/N_2 (5%/95%). La densificación de los polvos para llevar a cabo las medidas de expansión térmica se realizó primero en aire a 950°C durante 12 h y finalmente en un flujo de H_2/N_2 (5%/95%) a 900 °C durante 15 h. En análisis dilatométrico se llevó a cabo entre 35 y 850°C durante varios ciclos; los datos sólo se registraron durante el calentamiento. La Figura III.19 no muestra ningún cambio brusco en la expansión térmica de $SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ dentro del rango de temperaturas medidas. Los coeficientes de expansión térmica (CET) medidos entre 400 y 900 °C son $12.85 \times 10^{-6} K^{-1}$ y $11.27 \times 10^{-6} K^{-1}$ para $x=0.1$ y 0.2, respectivamente. Por otra parte, también se midió la expansión térmica de la fase scheelita oxidada en aire (Figura III.19) obteniéndose unos valores de $10.90 \times 10^{-6} K^{-1}$ y $13.38 \times 10^{-6} K^{-1}$ para $x= 0.1$ y 0.2 , respectivamente entre 400 y 900 °C en aire. Estos valores se asemejan bastante a los obtenidos para las fases perovskita y se ajustan perfectamente con los valores que por lo general muestran los electrolitos SOFC (Capitulo II. Tabla II.3).

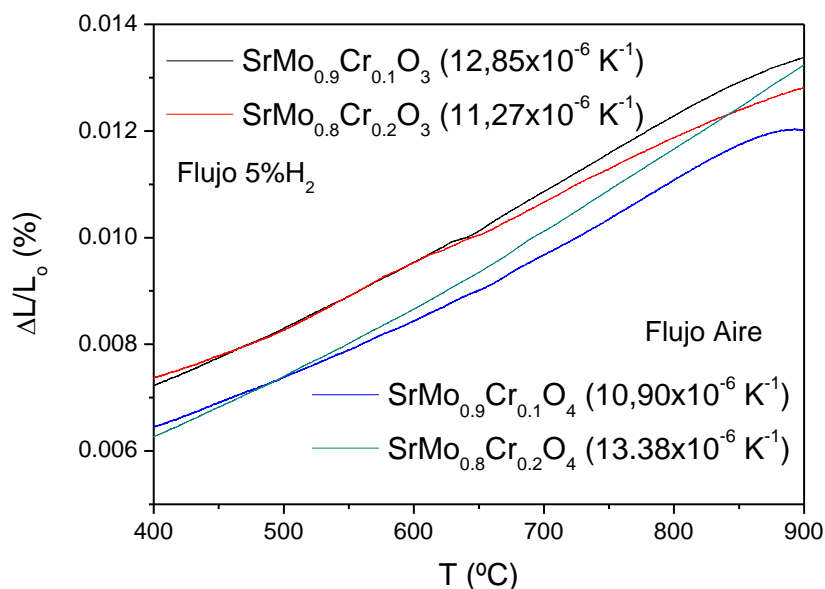


Figura III.19. Expansión térmica determinada por dilatometría para las series $SrMo_{1-x}Fe_xO_3$ en 5% H_2 /95% N_2 y $SrMo_{1-x}Fe_xO_4$ en aire.

III.2.3.5. Compatibilidad química.

La compatibilidad química de la serie $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ con los electrolitos $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) y $\text{Sm}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) se ha estudiado mezclando nuestro material con ambos electrolitos en polvo al 50 % y tratando las mezclas a una temperatura de 900 °C en una atmósfera de H_2/N_2 (5%/95%) durante 24 horas. La Figura III.20 muestra un análisis Rietveld de los productos para $x=0.1$ y 0.2 con SDC y LSGM, respectivamente, que consiste en una mezcla de las fases de partida inalteradas por lo que no se espera reactividad química entre los componentes durante la operación de la celda.

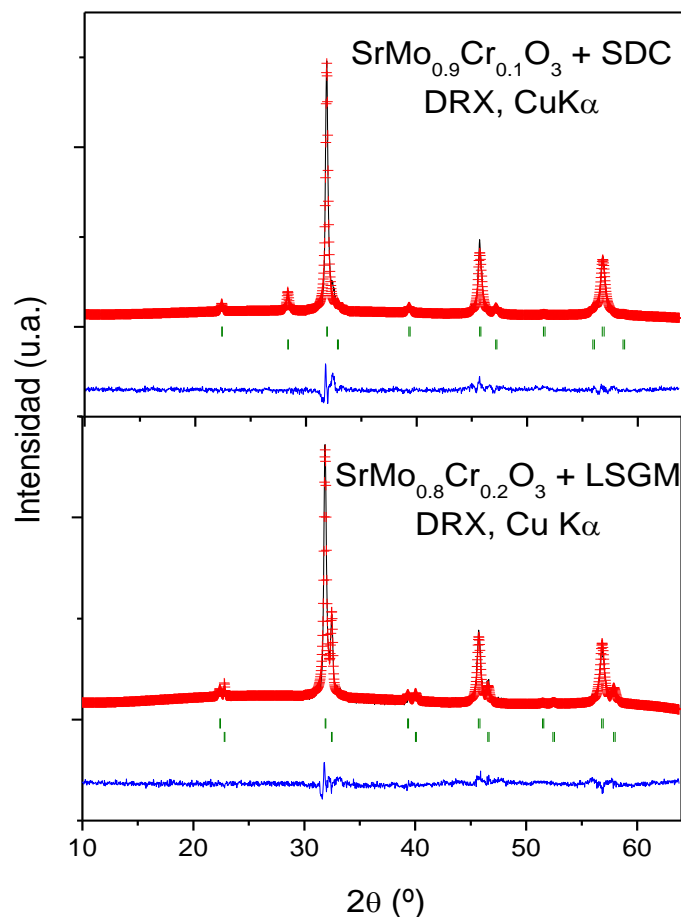


Figura III.20. Refinamiento Rietveld a partir de DRX de la mezcla de i) $\text{SrMo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y SDC ii) $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ y LSGM, después de un tratamiento térmico a 900°C en H_2/N_2 (5%/95%), mostrando la ausencia de productos de reacción entre las fases; sólo aparecen los reactivos iniciales. La primera y segunda serie de posiciones de Bragg corresponden al $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ y los electrolitos, respectivamente.

III.2.3.6. Conductividad eléctrica.

La Figura III.21 muestra la variación térmica de la conductividad eléctrica del sistema $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2) medida en barras rectangulares sinterizadas en un atmósfera H_2/N_2 (5%/95%) por el método de las 4 puntas en corriente continua; la densificación de las barras rectangulares fue equivalente a la realizada para las medidas de dilatometría (Apartado III.2.3.4.). Las medidas de transporte se realizaron en la misma atmósfera reductora. Se aplicó una corriente de 100 mA y se registró la caída de potencial en un potenciostato-galvanostato Autolab 302N. Los materiales de perovskita presentan una conductividad tipo metálico en condiciones reductoras igual que en el caso de las fases dopadas con Fe. Se observa una disminución de la conductividad eléctrica cuando aumenta el contenido de Cr, que posiblemente sea debido a los iones Cr^{3+} que interrumpe las vías de conducción a través de los enlaces $\text{Mo(IV)}-\text{O}-\text{Mo(IV)}$. Cuando la fase perovskita se oxida a la estructura scheelita $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, ésta se convierte en aislante como ocurría con las fases de Fe debido a la oxidación del Mo a Mo(V) con configuración d^0 .

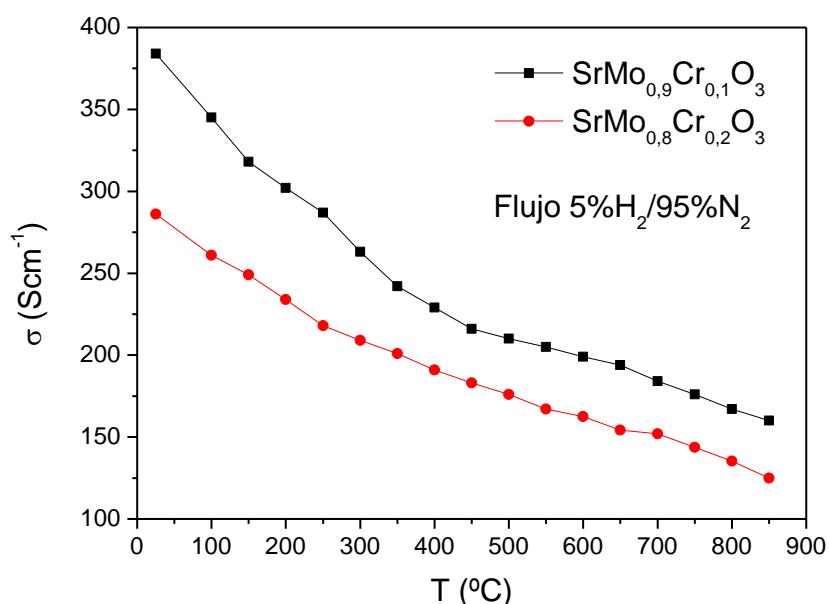


Figura III.21. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2)

III.2.3.7. Medidas de monocelda.

El rendimiento del $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.2$) como ánodo se evaluó en monoceldas con una configuración soportada sobre el electrolito, utilizando como tal LSGM con un espesor de 300 micras. La Figura III.22 ilustra el voltaje de la celda y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a 750, 800 y 850 °C, para las monoceldas alimentadas con H_2 puro para el ánodo con $x = 0.2$. Las densidades de potencia máximas generadas por la celda son de 299, 495 y 666 mW/cm^2 , respectivamente.

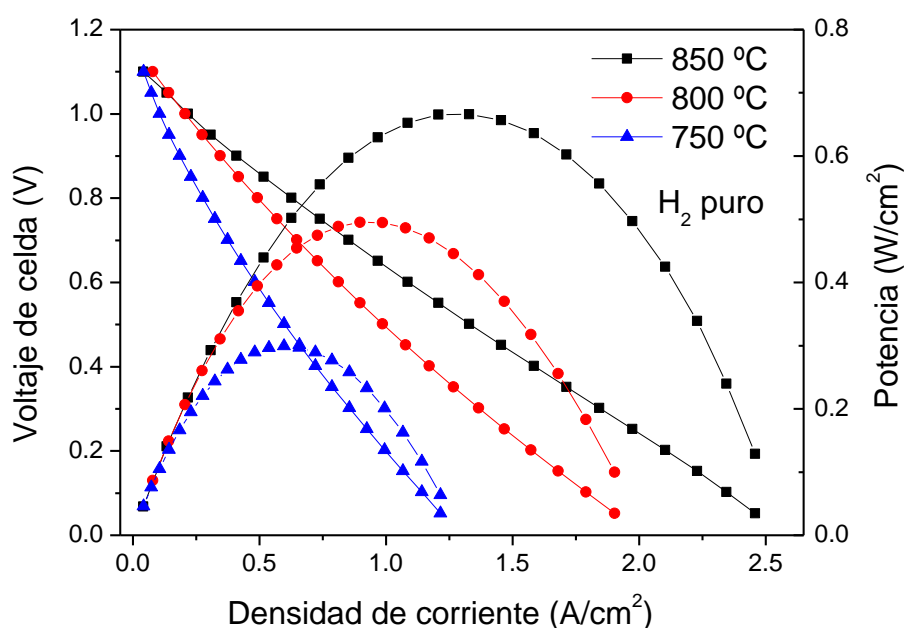


Figura III.22. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de la monocelda con una configuración SMCO ($x = 0.2$)/LDC/LSGM/SCFO en H_2 puro medido a $T = 750, 800$ y 850°C .

La Figura III.23 ilustra el voltaje de la celda y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a 800 y 850 °C para las monoceldas alimentadas con H_2 puro para el ánodo con $x = 0.2$, utilizando como cátodo $\text{SrCo}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ ^[28] (recientemente desarrollado en nuestro grupo de investigación) para comparar el efecto de la sustitución del cátodo en el comportamiento de la monocelda. Las densidades de potencia máximas generadas por la celda son 329 y 467 mW/cm^2 , respectivamente. El ánodo de $x = 0.2$ presenta unos buenos valores con ambos cátodos, aunque se observa una ligera disminución de la potencia de las celdas del ánodo con el cátodo de

$\text{SrCo}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ con respecto al de SCFO. Aunque los valores de las monoceldas de Cr ($x=0.2$) son menores que las de los ánodos de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, los valores de densidad de potencia siguen siendo elevados.

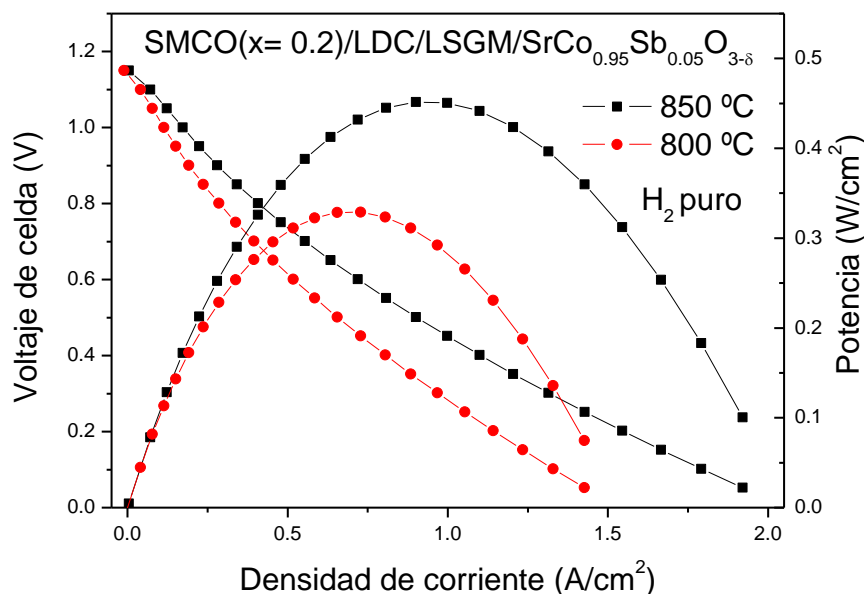


Figura III.23. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de la celda con una configuración SMCO ($x=0.2$)/LDC/LSGM/ $\text{SrCo}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ en H_2 puro.

III.2.3.8. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura III.24 muestra la sección transversal de las micrografías de microscopía electrónica de barrido ("Scanning electron microscopy", SEM) de la intercara ánodo-electrolito después de los test de monocelda para $x=0.2$. Las imágenes de SEM muestran una capa de electrolito uniforme y densa, sin ostentar grietas o fracturas. Se estima que los espesores de las capas de SMFO y LDC son de aproximadamente 10 μm para cada uno; los tamaños de grano medio de las partículas para LDC y SMFO son de aproximadamente 1 μm . Además, el ánodo de SMCO ($x=0.2$) exhibe una buena porosidad, que es uno de los requisitos esenciales para un material óptimo de ánodo. Las partes brillantes de la Figura III.24 corresponden al platino utilizado para depositar la rejilla en el ánodo.

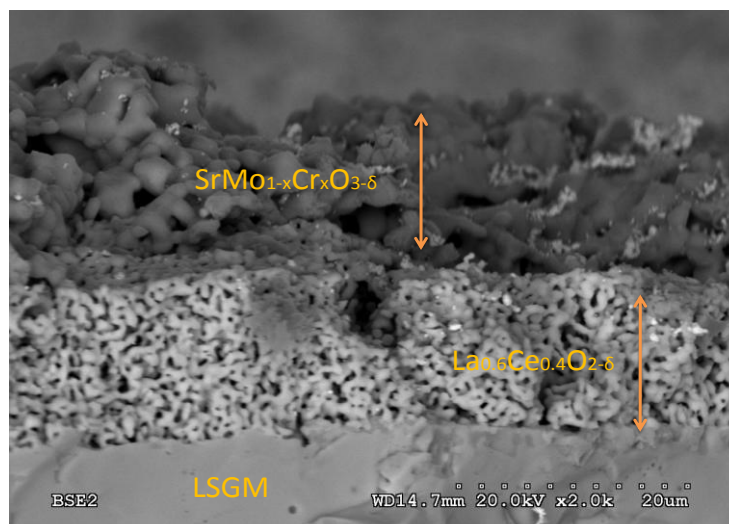


Figura III.24. Micrografías de SEM de la sección transversal de la intercara SMCO($x=0.2$)/LDC/LSGM.

III.2.3.9. Conclusiones.

Los óxidos $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2) han sido empleados con éxito como materiales de ánodo en monoceldas de óxido sólido con LSGM como electrolito. La mejor densidad de potencia de 666 mW/cm^2 se obtuvo a 850°C con H_2 puro como combustible para la muestra de $x = 0.2$. Los buenos datos observados en las pruebas de monocelda están relacionados con las características estructurales obtenidas a partir de los datos de difracción de neutrones en polvo recogidos a temperatura ambiente; la estructura cristalina ha sido refinada en el grupo espacial cúbico $Pm-3m$. Como en el caso del Fe el buen funcionamiento del ánodo se puede relacionar con la asociación de la alta conductividad electrónica y las presencia de vacantes de oxígeno introducidas mediante el dopaje de Cr.

Las fases perovskitas presentan un comportamiento tipo metálico con altos valores de conductividad por encima de 100 S cm^{-1} a las temperaturas de trabajo. Los coeficientes de expansión térmica para estos materiales están entre 11.37 a $12.87 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que son valores muy cercanos a los que habitualmente presentan los electrolitos SOFC. Además, se ha observado una completa reversibilidad durante los ciclos de reducción-oxidación entre la fase scheelita $\text{Sr}(\text{Mo,Cr})\text{O}_4$ y la fase perovskita $\text{Sr}(\text{Mo,Cr})\text{O}_3$ y una ausencia de reactividad con el electrolito.

III.3. Desarrollo de nuevos cátodos: motivación.

El cátodo es el responsable de una significativa caída de potencial de la pila a temperaturas intermedias (650-850 °C) por lo que el desarrollo de un cátodo con una adecuada conductividad mixta iónica y electrónica (MIECs) es uno de los desafíos actuales más importantes en la química del estado sólido. Las primeras exploraciones de cátodos para SOFC incluyen estructuras de tipo perovskita y estructuras relacionadas que combinen una alta tolerancia de defectos a las vacantes de oxígeno como portadores de carga iónicas, unos enlaces covalentes metal-oxígeno-metal fuertes para obtener el ancho de banda requerido para la conductividad electrónica y una actividad suficiente para la reducción de oxígeno.

Las perovskitas basadas en Co han sido extensamente utilizadas como cátodos MIEC en pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC)^[29-31]. Se han investigado especialmente las perovskitas $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)^[32] y $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF), debido a que presentan altos valores de conducción iónica O^{2-} y a su buena actividad catalítica a temperaturas intermedias ≥ 600 °C^[33,34]. Sin embargo, estos materiales muestran una moderada estabilidad química, que puede limitar su rendimiento tras tiempos de operación largos ^[35,36]. Otras perovskitas basadas en Co con bajos niveles de dopado como la perovskita de $\text{SrCo}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ han demostrado un excelente comportamiento como cátodo con muy bajas resistencia de polarización a temperaturas intermedias^[37,38]. Sin embargo, las perovskitas basadas en Co normalmente están asociadas a unos valores de expansión térmica altos en relación con los otros componentes de la pila.

Los óxidos con estructura tipo pirocloro $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ resultan una alternativa sumamente interesante debido a sus peculiaridades estructurales, que se han mencionado en la Introducción (Capítulo I.4.2.1). En esencia, la estructura cristalina de estos óxidos consiste en un entramado de octaedros BO_6 que comparten vértices con ángulos B-O1-B cercanos a 130 °, formando un sistema de túneles interconectados. La estructura pirocloro puede considerarse como una superestructura tipo fluorita $(\text{A,B})\text{O}_2$ donde los iones A y B se ordenan a larga distancia cuando sus radios iónicos son suficientemente diferentes, al menos con una relación de radios de $r_A/r_B > 1.46$. Los óxidos tipo pirocloro donde los cationes A y B están completamente ordenados generalmente poseen una conductividad pobre de los aniones O^{2-} . Sin embargo, la presencia de cierto

desorden catiónico de *antisite* entre los cationes A y B favorece la formación de defectos Frenkel que parecen incrementar notablemente la conducción iónica en estos materiales^[39,40].

El Ru es un elemento interesante para su uso en pilas de combustible ya que favorece unas buenas propiedades eléctricas y catalíticas. De hecho, se han observado muy buenos comportamientos electroquímicos de pirocloros basados en Ru a temperaturas tan bajas como 350 °C lo que ha fomentado su estudio como cátodos en IT-SOFC^[41,42]. Sin embargo, los compuestos basados únicamente en Ru como $A_2Ru_2O_7$ ($A = Bi, Pb$) presentan una elevada inestabilidad química con electrolitos de tipo $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (CGO) o $Y_2O_3-Zr_2O_3$ (YSZ) además de que suponen un notable encarecimiento de la pila de combustible^[43,44]. Por otro lado, los pirocloros basados en Mn presentan propiedades eléctricas muy interesantes^[45-47], siendo el Mn mucho menos caro que el Ru. En este apartado se ha preparado una nueva familia de pirocloros de estequiometría R_2MnRuO_7 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ e Y) con el fin de evaluar su uso potencial como cátodos en IT-SOFC. Se describe un estudio completo de la estructura cristalina, expansión térmica y la conductividad eléctrica de estos materiales. Por último se han evaluado estos óxidos tipo pirocloro en monoceldas comprobando que pueden ser utilizados con éxito como cátodos en pilas SOFC con H_2 como combustible.

III.3.1. Pirocloros R_2MnRuO_7 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ e Y)

III.3.1.1. Síntesis de los materiales.

Los óxidos tipo pirocloro R_2MnRuO_7 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ e Y) se prepararon por el método de los citratos descrito anteriormente. En este caso se disolvieron las cantidades estequiométricas de R_2O_3 ($R =$ tierra rara) y $MnCO_3$ en la solución de ácido cítrico; la disolución de R_2O_3 se favoreció añadiendo unas gotas de ácido nítrico. El óxido RuO_2 se añadió a la solución y se mantuvo en suspensión, por agitación magnética, durante la formación de la resina. Los precursores así obtenidos se calentaron finalmente en aire a 900 °C durante 12 h para obtener la fase de pirocloro pura. Algunos cationes de tierras raras con radio iónico pequeño ($R = Tm, Yb, Lu$ e Y) necesitaron un segundo tratamiento a 900°C bajo una presión de oxígeno de 200 bares

para obtener la fase pirocloro pura, evitando la formación de la fase competitiva de óxido tipo perovskita RMnO_3 que contiene Mn^{3+} .

III.3.1.2. Caracterización estructural.

Los compuestos R_2MnRuO_7 ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y) se obtuvieron en forma de polvo con buena cristalinidad. Los diagramas de rayos x (DRX) que se muestran en la Figura III.25 son característicos de una estructura tipo pirocloro cúbica que se puede definir en el grupo espacial $Fd-3m$ ^[48]. La Figura III.26 muestra un diagrama de difracción indexado para el $\text{Er}_2\text{MnRuO}_7$. Para las demás tierras raras se obtuvieron diagramas de similar calidad y no se detectó ninguna fase de impureza.

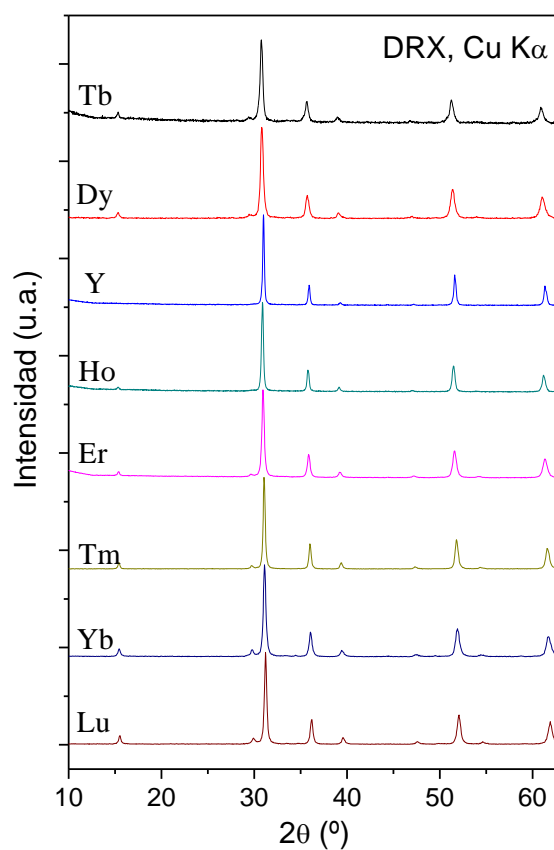


Figura III.25. Patrones de difracción de rayos x (DRX) de la serie R_2RuMnO_7 .

Para llevar a cabo un estudio estructural más profundo de la familia R_2MnRuO_7 se realizó una investigación por difracción de neutrones en polvo a temperatura ambiente. La estructura cristalina de R_2MnRuO_7 se definió en el grupo espacial cúbico $Fd-3m$, con origen en $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$. En este modelo los cationes de tierra rara (R) se sitúan en la posición $16d$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, los cationes Mn y Ru están distribuidos al azar en la posición $16c$ $(0, 0, 0)$ y los dos tipos de átomos de oxígeno no equivalentes (O1 y O2) se sitúan en las posiciones $48f$ $(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ y $8b$ $(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$, respectivamente.

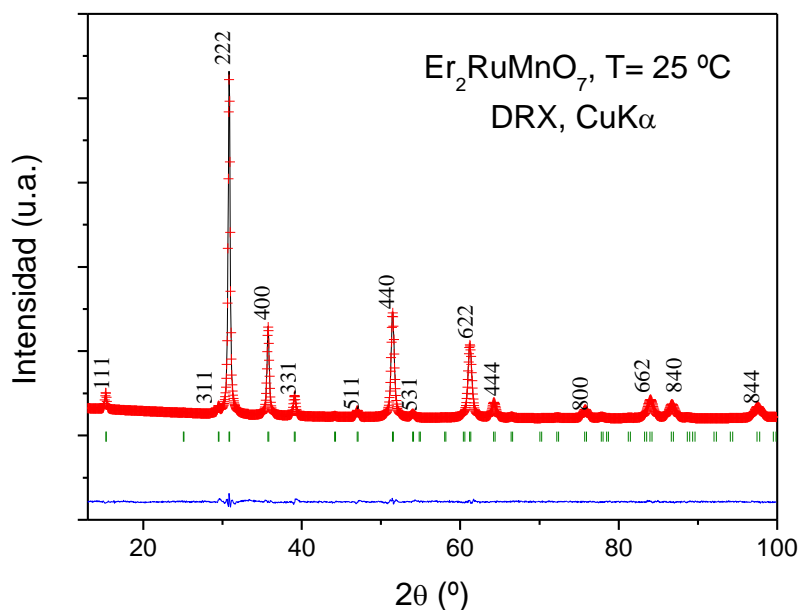


Figura III.26. Patrón de difracción de rayos x de Er_2RuMnO_7 , tras el refinamiento estructural por el método de Rietveld en el modelo $Fd-3m$ que se define en el texto.

En un segundo refinamiento, a algunos átomos de Mn se les permitió colocarse en la posición $16c$ junto con los átomos de R (con la ocupación (R,Mn) restringida a la unidad), lo que conduce a una mejora sustancial del refinamiento. El refinamiento de los factores de ocupación mixto de los cationes en la subred A y B muestran que existe una distribución de Mn entre las dos posiciones que promueve cierto grado de desorden catiónico en la red. Los neutrones son especialmente adecuados para distinguir Mn de Ru o R, dado el contraste entre sus longitudes de scattering. Las ocupaciones de los átomos de oxígeno O1 y O2 también se refinaron, observando una desviación significativa de la estequiometría total en ambas posiciones que implica la presencia de vacantes desordenadas de oxígeno en la red. La Figura III.27 muestra la

buena relación entre los patrones de neutrones observados y calculados a temperatura ambiente para Y_2RuMnO_7 , $\text{Er}_2\text{RuMnO}_7$, $\text{Tm}_2\text{RuMnO}_7$ y $\text{Lu}_2\text{RuMnO}_7$. La Tabla III.5 resume los parámetros de red, los parámetros atómicos y de desplazamiento y los factores de discrepancia después de los refinamientos Rietveld de los diferentes compuestos. La Tabla III.6 contiene las principales distancias interatómicas y ángulos a temperatura ambiente de los compuestos.

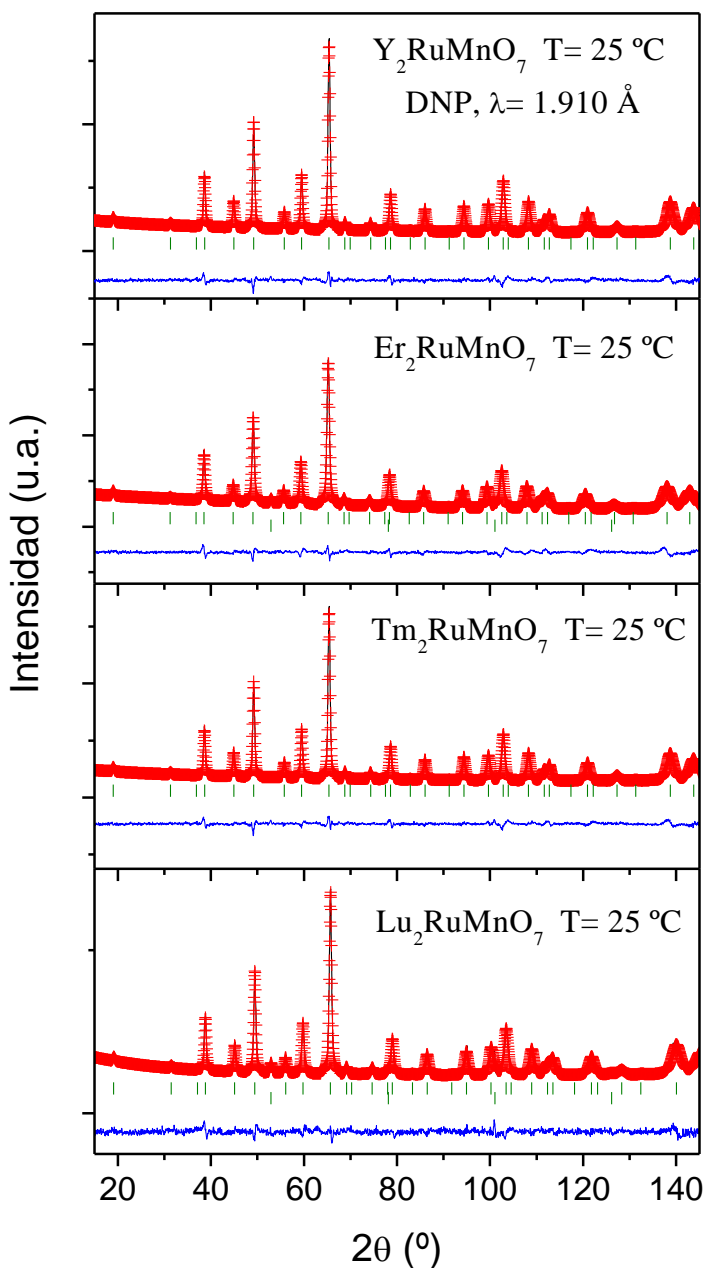


Figura III.27. Refinamiento Rietveld de Y_2RuMnO_7 , $\text{Er}_2\text{RuMnO}_7$, $\text{Tm}_2\text{RuMnO}_7$ y $\text{Lu}_2\text{RuMnO}_7$ a partir de los datos de DNP ($\lambda = 1.910\text{ \AA}$) a $T = 298\text{ K}$. Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (primeras líneas verticales verdes) y vanadio (segunda fila).

Tabla III.5. Principales parámetros estructurales de la serie R_2MnRuO_7 obtenidos por refinamiento Rietveld a partir de los datos de difracción de neutrones en polvo a 298 K.

| <i>R</i> | <i>Tb</i> | <i>Dy</i> | <i>Ho</i> | <i>Y</i> | <i>Er</i> | <i>Tm</i> | <i>Yb</i> | <i>Lu</i> |
|--|------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|
| <i>a</i> (Å) | 10.0921(7) | 10.0816(6) | 10.0491 (2) | 10.0282(2) | 10.0224(4) | 9.9989(3) | 9.9776(4) | 9.9562(6) |
| <i>V</i> (Å ³) | 1027.89(3) | 1024.72(5) | 1014.79 (3) | 1008.16(3) | 1006.68(4) | 999.66(5) | 993.29(3) | 986.91(5) |
| (<i>R</i>,<i>Mn</i>) 16<i>d</i> ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) | | | | | | | | |
| <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 0.751(1) | 0.731(3) | 0.381(2) | 0.199(5) | 0.359(8) | 0.481(9) | 1.035(7) | 0.139(1) |
| <i>f</i> _{occ} (<i>R</i>) | 0.97(2) | 0.95(2) | 0.94(4) | 0.94(1) | 0.93(0) | 0.93(1) | 0.92(0) | 0.91(2) |
| <i>f</i> _{occ} (<i>Mn</i>) | 0.03(2) | 0.05(2) | 0.06(2) | 0.06(1) | 0.07(0) | 0.07(1) | 0.08(0) | 0.09(2) |
| (<i>Ru</i>,<i>Mn</i>) 16<i>c</i> (0,0,0) | | | | | | | | |
| <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 0.531(3) | 0.324(4) | 0.524(6) | 0.407(2) | 0.572(3) | 0.246(2) | 0.253(3) | 0.560(4) |
| <i>f</i> _{occ} (<i>Ru</i>) | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| <i>f</i> _{occ} (<i>Mn</i>) | 0.47(2) | 0.45(2) | 0.44(1) | 0.44(1) | 0.43(2) | 0.43(1) | 0.42(0) | 0.41(2) |
| O1 48<i>f</i> (<i>x</i>, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$) | | | | | | | | |
| <i>x</i> | 0.32990(3) | 0.33008(3) | 0.33160(1) | 0.33140(11) | 0.33248(2) | 0.33298(2) | 0.33424(2) | 0.33372(3) |
| <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 0.937(9) | 0.480(1) | 0.687(4) | 0.172(4) | 0.722(7) | 0.770(6) | 1.428(2) | 0.555(2) |
| <i>f</i> _{occ} | 0.98(8) | 0.95(2) | 0.94(3) | 0.99(4) | 0.93(6) | 0.93(6) | 0.93(2) | 0.92(9) |
| O2 8<i>b</i> ($\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$) | | | | | | | | |
| <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 1.084(3) | 0.218(3) | 0.304(8) | 0.210(9) | 0.946(2) | 0.596(2) | 1.212(3) | 0.268(3) |
| <i>f</i> _{occ} | 0.99(2) | 0.93(0) | 0.93(1) | 0.95(0) | 0.94(1) | 0.94(1) | 0.93(0) | 0.94(2) |
| Factores de fiabilidad | | | | | | | | |
| χ^2 | 1.77 | 1.17 | 1.66 | 1.34 | 2.16 | 1.59 | 5.61 | 1.08 |
| <i>R</i> _p (%) | 3.81 | 2.99 | 3.07 | 3.87 | 3.67 | 3.78 | 6.60 | 3.79 |
| <i>R</i> _{wp} (%) | 5.05 | 3.85 | 4.22 | 4.95 | 4.84 | 4.90 | 8.46 | 4.90 |
| <i>R</i> _{exp} (%) | 3.80 | 3.56 | 3.08 | 4.27 | 3.30 | 3.89 | 3.57 | 4.70 |
| <i>R</i> _{Bragg} (%) | 6.13 | 9.44 | 2.71 | 2.67 | 5.61 | 5.96 | 6.03 | 7.66 |

Tabla III.6. Principales distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para la serie R_2MnRuO_7 a 298 K.

| <i>R</i> | <i>Tb</i> | <i>Dy</i> | <i>Y</i> | <i>Ho</i> | <i>Er</i> | <i>Tm</i> | <i>Yb</i> | <i>Lu</i> |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Distancias (Å) | | | | | | | | |
| (<i>R</i> , <i>Mn</i>)-O1 (x6) | 2.4758(1) | 2.4720(2) | 2.4502(6) | 2.4533(7) | 2.4408(1) | 2.4317(9) | 2.4179(2) | 2.416(2) |
| (<i>R</i> , <i>Mn</i>)-O2 (x2) | 2.1850(9) | 2.1827(8) | 2.1711(2) | 2.1756(2) | 2.1698(5) | 2.1648(4) | 2.1602(5) | 2.1555(8) |
| (<i>Ru</i> , <i>Mn</i>)-O1 (x6) | 1.9578(8) | 1.9565(2) | 1.9514(5) | 1.9566(7) | 1.9550(8) | 1.9526(7) | 1.9538(2) | 1.947(2) |
| Ángulos (°) | | | | | | | | |
| (<i>Ru</i> , <i>Mn</i>)-O1-(<i>Ru</i> , <i>Mn</i>) | 131.36(4) | 131.26(1) | 130.59(2) | 130.43(2) | 129.97(3) | 129.71(3) | 129.41(8) | 129.27(5) |
| O1-(<i>Ru</i> , <i>Mn</i>)-O1 | 83.36(5) | 83.299(1) | 82.86(3) | 82.65(3) | 82.46(5) | 82.28(4) | 81.852(8) | 82.04(7) |

La Figura III.28 ilustra la estructura del pirocloro para R_2MnRuO_7 que puede ser descrita como dos redes interpenetradas: los cationes más pequeños (Ru,Mn) tienen coordinación octaédrica con los oxígenos tipo O1, y los octaedros (Ru,Mn)O1₆ comparten vértices para en un entramado (Ru,Mn)₂O1₆ que puede ser considerado como la columna vertebral de la estructura. Las cavidades que presenta este entramado contienen una segunda subred (Ru,Mn)₂O2, como se observa en la Figura III.28. Esta subred no es esencial para la estabilidad de la estructura: ambos átomos de (R,Mn) y O2 pueden estar parcial o totalmente ausentes, como ocurre en ciertas familias de pirocloros defectuosos AB₂O₆.

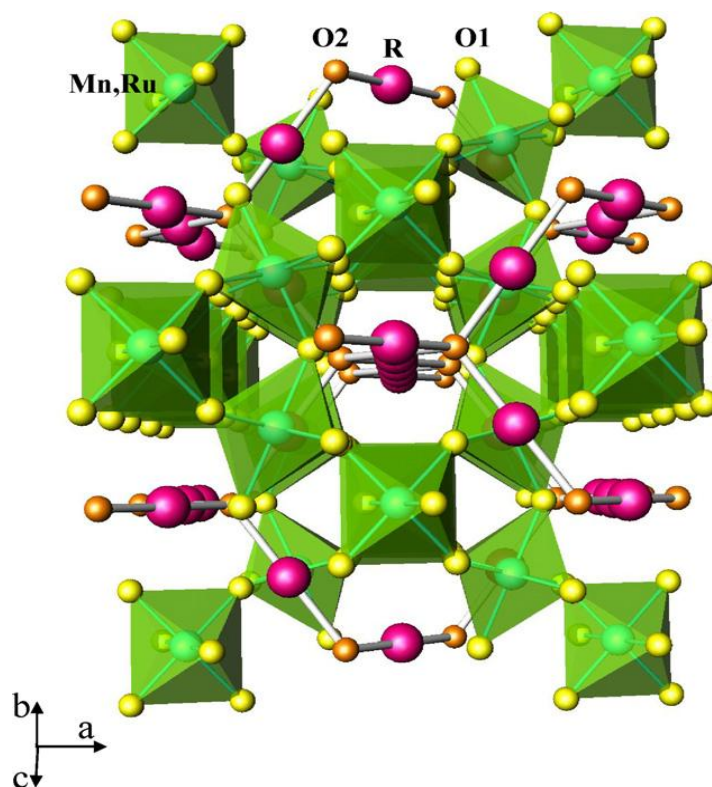


Figura III.28. Dibujo de la estructura de los compuestos R_2MnRuO_7 tipo pirocloro.

Los parámetros de red de la serie de pirocloros R_2MnRuO_7 disminuyen al disminuir el radio iónico de la tierra rara como se muestra en la Figura III.29.a. Esta tendencia también se observa en las distancias interatómicas $(R,Mn)_{16d}-O$ y en los ángulos $(Ru,Mn)_{16c}-O-(Ru,Mn)_{16c}$, que decrecen a lo largo de la serie como ilustra la Figura III.29.b. Los valores obtenidos para las distancias interatómicas $(R,Mn)_{16d}-O$ están próximos a los esperados a partir de los radios iónicos de Mn^{4+} (0.53 Å), Ru^{4+} (0.62 Å) y

O^{2-} (1.40 Å) en una posición octaédrica^[19] y están en perfecta correlación con las distancias interatómicas extraídas de los valores de otros autores para los óxidos de $R_2Mn_2O_7$ y $R_2Ru_2O_7$ ^[49,50].

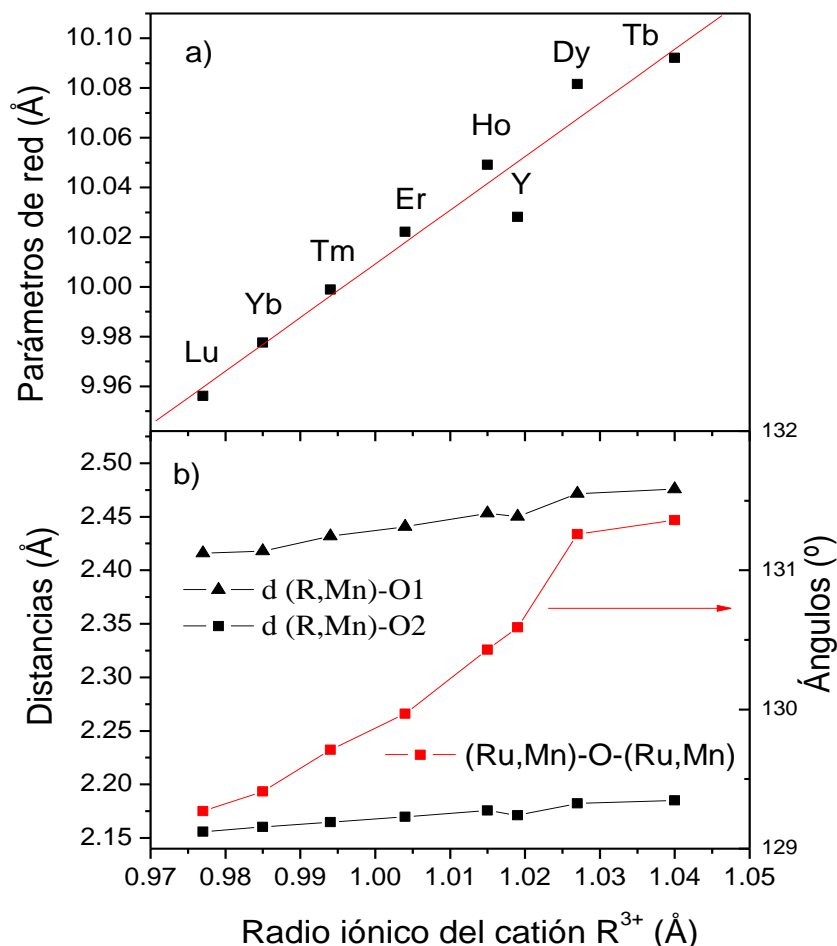


Figura III.29. Variación de a) los parámetros de celda unidad y b) las distancias interatómicas $(R,Mn)_{16c}-O$ y los ángulos de R_2RuMnO_7 en función del radio iónico de la tierra rara R^{3+} .

La Figura III.30, muestra cómo el grado de desorden obtenido para Mn en la posición de R aumenta al disminuir el tamaño de la tierra rara involucrada, lo que está de acuerdo con la tendencia anteriormente mencionada por García Casado et al.^[51] Por otra parte, el desorden “antisite” del Mn promueve la reducción del Mn^{4+} de la posición B a Mn^{2+} en la posición A, debido a que el gran tamaño iónico del ion Mn^{2+} (0.96 Å) es más adecuado para que ocupe una posición con una coordinación óctuple en el interior de un escalenoedro, lo que implica, adicionalmente, un efecto de dopado con huecos electrónicos que involucra la creación de vacantes de oxígeno. De hecho, la

Figura III.31 muestra un incremento de las vacantes de oxígeno a medida que la cantidad de Mn^{2+} en la posición 16d aumenta, exceptuando con Y que se encuentra fuera de esta tendencia.

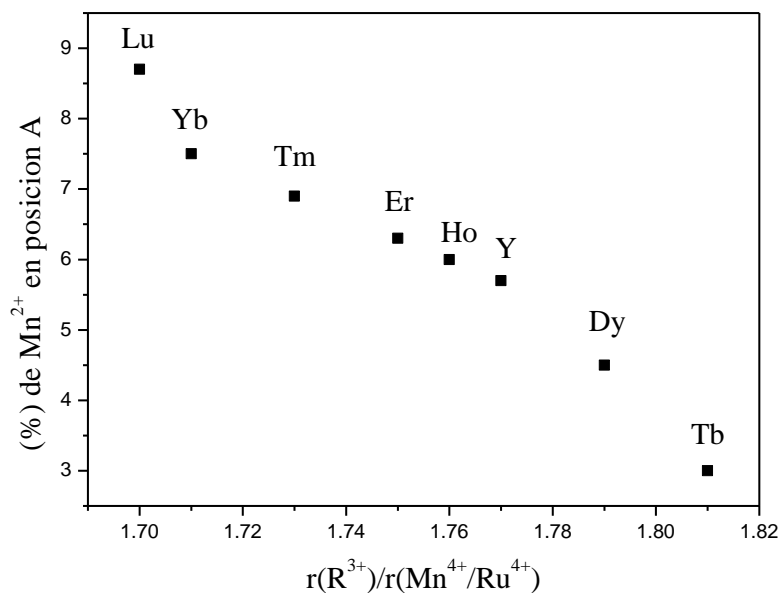


Figura III.30. Porcentaje de Mn^{2+} en la posición A en función de la relación de radios en A y B.

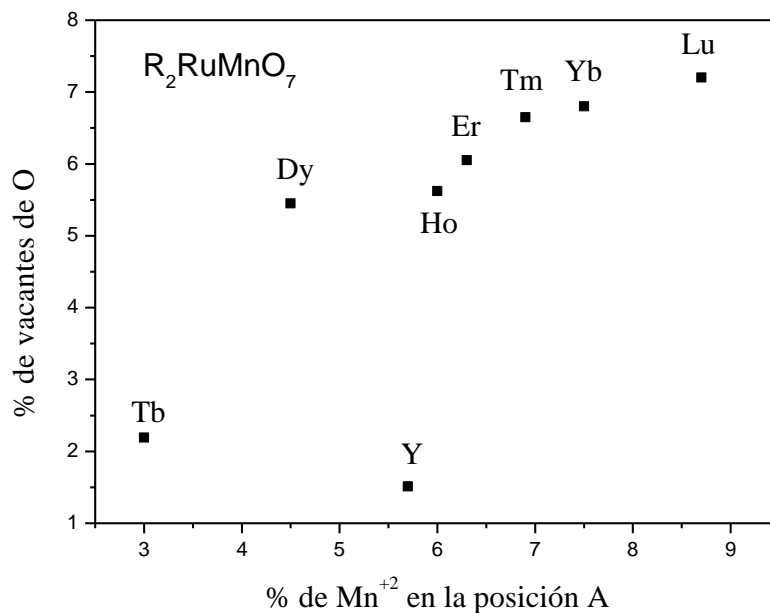


Figura III.31. Vacantes totales de oxígeno en función del porcentaje de Mn^{2+} en la posición A.

La evolución térmica de la estructura cristalina bajo las condiciones de trabajo de un cátodo en una SOFC se evaluó por difracción de neutrones en polvo para $\text{Er}_2\text{RuMnO}_7$. Para este propósito, la muestra se contuvo en un portamuestras de cuarzo abierto al aire y los datos de DNP se recogieron *in situ* en un horno con resistencias de vanadio a 550, 700 y 850 °C. En este caso, no se puede utilizar el portamuestras de vanadio ya que se oxidaría en contacto con el oxígeno del aire a alta temperatura. Los datos de DNP, que se ilustran en la Figura III.32, no muestran ninguna transición estructural a lo largo del rango de temperaturas de estudio (550-850 °C). La buena calidad de los refinamientos de los datos recopilados a 550, 700 y 850 °C se ilustran en la Figura III.32. El fondo irregular proviene del portamuestras de cuarzo.

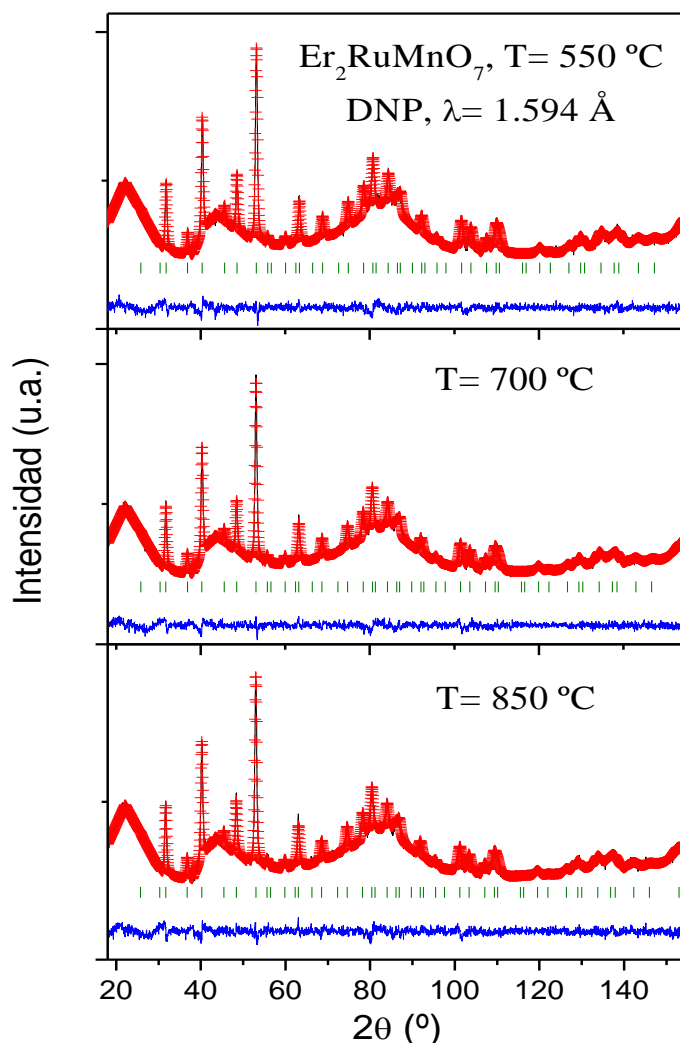


Figura III.32. Refinamiento Rietveld de $\text{Er}_2\text{RuMnO}_7$ a partir de los datos de DNP ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$) a $T = 550, 700$ y 850 °C . Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (líneas verticales verdes).

La Tabla III.7 resume los resultados obtenidos de los refinamientos para el $\text{Er}_2\text{RuMnO}_7$ a las diferentes temperaturas bajo estudio. Se observa que el contenido de oxígeno decrece cuando se calienta la muestra, desde $\text{Er}_2\text{RuMnO}_{6.90(2)}$ a temperatura ambiente a $\text{Er}_2\text{RuMnO}_{6.75(2)}$ a 850 °C. Es importante recordar que estas vacantes son esenciales para la difusión de los iones O^{2-} en un óxido MIEC. Los factores de desplazamiento isotrópico (B_{iso}) de los átomos de oxígeno aumentan desde 0.93(6) Å a 25 °C hasta 1.73(2) Å a 850 °C, indicando una alta movilidad o una química lábil de los átomos de oxígeno, lo que sugiere una alta conductividad iónica a las temperaturas de trabajo de las SOFCs.

Tabla II.7. Parámetros de red, parámetros térmicos, factores de desplazamiento, factores de discrepancia y distancias interatómicas de $\text{Er}_2\text{RuMnO}_7$ en el grupo espacial cubico $Fd-3m$, de DNP entre temperatura ambiente y 850 °C.

| <i>D2B (Er₂RuMnO₇)</i> | <i>550 °C</i> | <i>700 °C</i> | <i>850 °C</i> |
|--|---------------|---------------|---------------|
| <i>a (Å)</i> | 10.0451(6) | 10.0611(7) | 10.0799(8) |
| <i>V (Å³)</i> | 1013.6(1) | 1018.5(2) | 1024.2(2) |
| <i>(R,Mn) 16d (1/2,1/2,1/2)</i> | | | |
| <i>B_{iso} (Å²)</i> | 1.37(2) | 1.88(2) | 2.16(2) |
| <i>(Ru,Mn) 16c (0,0,0)</i> | | | |
| <i>B_{iso} (Å²)</i> | 0.31(1) | 0.35(2) | 0.48(3) |
| <i>O1 48f (x,1/8,1/8)</i> | | | |
| <i>x</i> | 0.33224(2) | 0.33222(2) | 0.33191(3) |
| <i>B_{iso} (Å²)</i> | 1.13(3) | 1.47(1) | 1.73(2) |
| <i>f_{occ}</i> | 0.905(1) | 0.893(1) | 0.886(1) |
| <i>O2 8b (3/8,3/8,3/8)</i> | | | |
| <i>B_{iso} (Å²)</i> | 1.32(3) | 1.44(3) | 1.54(4) |
| <i>f_{occ}</i> | 0.971(1) | 0.972(2) | 0.972(2) |
| <i>Factores de discrepancia</i> | | | |
| <i>χ²</i> | 1.69 | 1.67 | 1.90 |
| <i>R_p (%)</i> | 2.23 | 2.24 | 2.27 |
| <i>R_{wp} (%)</i> | 2.85 | 2.82 | 2.88 |
| <i>R_{exp} (%)</i> | 2.19 | 2.19 | 2.18 |
| <i>R_I (%)</i> | 7.45 | 8.47 | 6.81 |

III.3.1.3. Análisis dilatométrico.

La expansión térmica de cada una de las fases estudiadas se midió en muestras densificadas a 900 °C durante 10 horas. No se pudo aumentar la temperatura de sinterización porque se forman fases secundarias. En la Figura III.33 se observa una expansión térmica lineal de los distintos pirocloros $R_2\text{MnRuO}_7$ para todas las tierras raras, con ausencia de transiciones bruscas en todo el rango de temperaturas medido. La Tabla III.8 contiene los valores de los coeficientes de expansión térmica para los óxidos $R_2\text{MnRuO}_7$ estudiados, que presenta valores que varían de 9.8 a $10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 100 y 900 °C, lo que encaja perfectamente con los valores que habitualmente presentan el resto de componentes de una SOFC y que están en concordancia con los valores anteriormente mencionados para los pirocloros basados en Ru^[52].

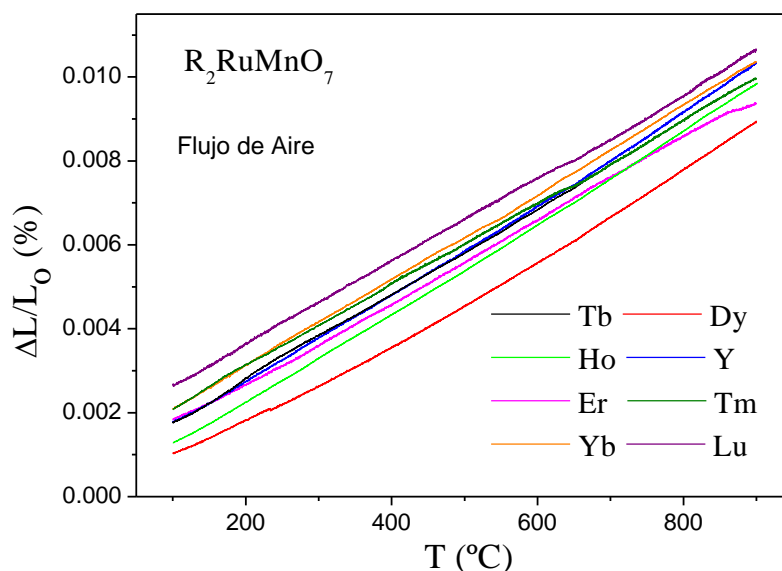


Figura III.33. Expansión térmica de los miembros de la serie $R_2\text{RuMnO}_7$

III.3.1.4. Compatibilidad química.

La compatibilidad química de los pirocloros $R_2\text{RuMnO}_7$ con los electrolitos YSZ y $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) se ha estudiado mezclando nuestro material con ambos electrolitos en polvo al 50 %, y calentando la mezcla a una temperatura de 850 °C en una atmósfera de aire durante 24 horas. La Figura III.34 muestra un análisis Rietveld de los productos para a) YSZ y $\text{Tb}_2\text{RuMnO}_7$ y b) LSGM y $\text{Tm}_2\text{RuMnO}_7$: los

diagramas corresponden a una mezcla de las fases iniciales inalteradas, no habiéndose producido reacción entre ambos componentes.

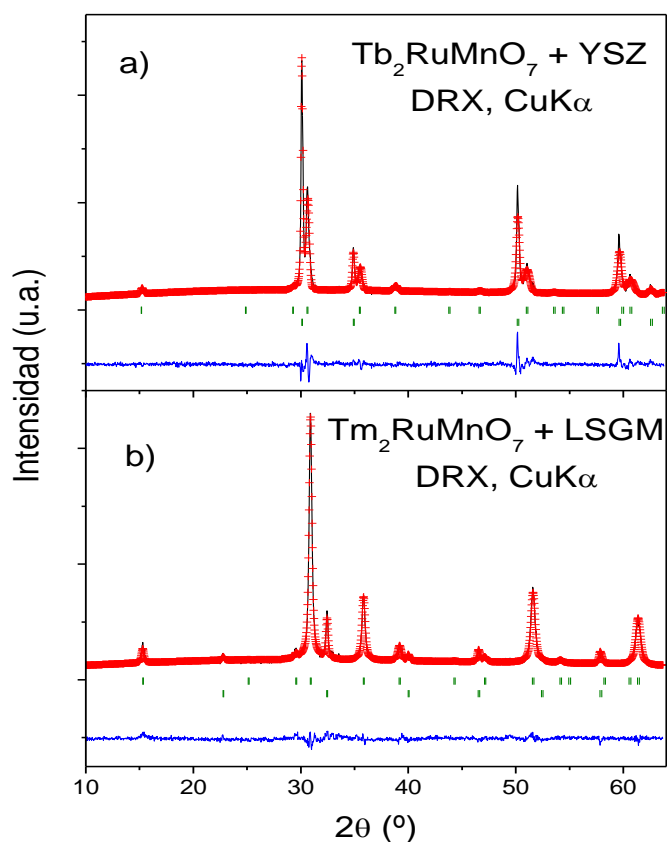


Figura III.34. Refinamiento Rietveld de DRX de la mezcla de a) YSZ y $\text{Tb}_2\text{RuMnO}_7$ y b) LSGM y $\text{Tm}_2\text{RuMnO}_7$ después de un tratamiento térmico a 850°C en aire, con ausencia de productos de reacción entre las fases iniciales; sólo se identifican los reactivos iniciales. La primera y segunda serie de posiciones de Bragg corresponden al óxido tipo pirocloro y a los electrolitos, respectivamente.

III.3.1.5. Conductividad eléctrica.

La Figura III.35 muestra la variación térmica de la conductividad de todos los óxidos tipo pirocloro bajo estudio. La variación de la conductividad eléctrica con la temperatura para las muestras de la serie se analizó utilizando la ley de tipo Arrhenius que sigue la expresión:

$$\sigma_{dc}T = (\sigma_o)e^{(-E_{dc}/k_bT)}$$

donde σ_o y E_{dc} son respectivamente, el factor pre-exponencial (relacionado con el número efectivo de cargas móviles de transporte) y la energía de activación para el

proceso de conductividad. Como se puede observar en la Figura III.35 todas las muestras preparadas presentan un comportamiento tipo semiconductor en todo el rango de temperaturas medidas. El recuadro de la Figura III.35 evidencia un cambio de pendiente que se observa en todos los pirocloros estudiados y, por tanto, se realizaron dos ajustes en los rangos de temperaturas de 25-300 °C y 300-900 °C. La conductividad eléctrica muestra una tendencia similar en todas las composiciones bajo estudio. Los valores máximos de conductividad varían desde 8.9 S·cm⁻¹ para Er₂MnRuO₇ a 3.2 S·cm⁻¹ para Yb₂MnRuO₇ a 900 °C, mostrando cierta correlación con el radio iónico de la tierra rara; parece existir cierta tendencia a incrementarse la conductividad para los iones lantánidos con tamaño iónico intermedio (Er, Dy). Sin embargo, no se puede descartar que las diferencias observadas estén relacionadas con el nivel de compactación o de sinterización de los diferentes compuestos. Cabe recordar aquí que la densificación de los compuestos tuvo que realizarse a 900°C para evitar la formación de fases secundarias, lo que ha dado lugar a una baja densificación de los compuestos que puede estar influyendo en que estemos obteniendo valores de conductividad eléctrica subestimados. A 750 °C la conductividad varía en un rango de 2.1 a 6.6 S·cm⁻¹. En la Tabla III.8 se resumen las energías de activación para los dos intervalos de temperatura indicados, además de los valores de conductividad eléctrica a 900 °C. La energía de activación de todas las muestras para los rangos de temperatura de 25-300°C y 300-900°C presenta valores entre 0.16-0.18 y 0.35-0.38 eV, respectivamente.

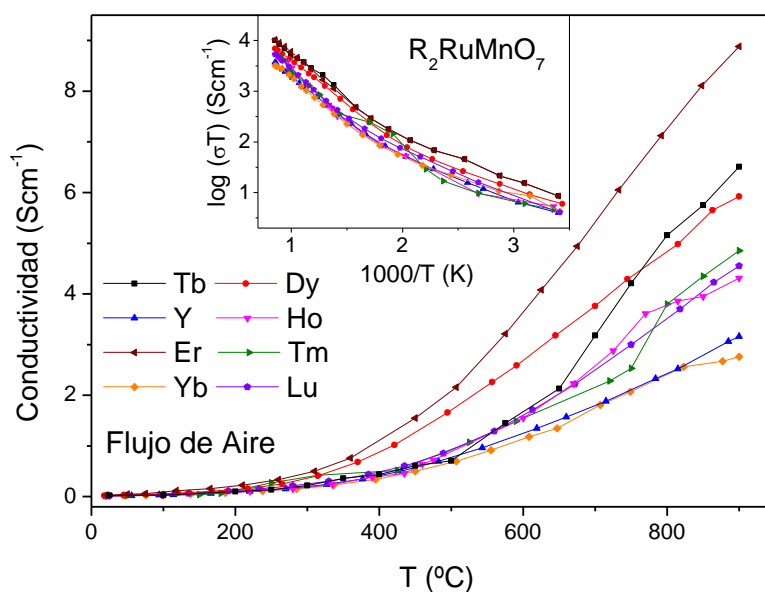


Figura III.35. Evolución térmica de la conductividad eléctrica de la familia de los pirocloros R₂MnRuO₇.

Algunos estudios relacionan el comportamiento eléctrico de los pirocloros con base de Ru con consideraciones geométricas de tal manera que el comportamiento metálico se ha asociado a los ángulos (Ru)-O-(Ru) más grandes de 133° y a la existencia de orbitales de Ru $4d$ muy extendidos en el espacio que aseguran un buen solapamiento con los orbitales O $2p$. [53-55]. La familia de compuestos R_2MnRuO_7 obtenidos muestran estructuras notablemente más distorsionadas con ángulos (Ru,Mn)-O-(Ru,Mn) más flexionados que varían desde 131° a 129° , y, sobre todo, contienen la mitad de átomos de Ru, con lo que el solapamiento y deslocalización electrónica serían más pobres que en los pirocloros $R_2Ru_2O_7$, lo que explicaría el comportamiento de tipo semiconductor observado.

Tabla III.8. Coeficientes de expansión térmica, energías de activación y conductividades eléctricas para la familia R_2MnRuO_7 .

| <i>R</i> | <i>CET</i> ₁₀₀₋₉₀₀ (K^{-1}) | <i>Ea</i> ₂₅₋₃₀₀ (eV) | <i>Ea</i> ₃₀₀₋₉₀₀ (eV) | σ_{900} (Scm^{-1}) |
|-----------|--|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| <i>Tb</i> | $10.58E^{-6}$ | 0.17 | 0.37 | 6.51 |
| <i>Dy</i> | $10.02E^{-6}$ | 0.18 | 0.34 | 5.92 |
| <i>Ho</i> | $9.89E^{-6}$ | 0.16 | 0.35 | 4.31 |
| <i>Er</i> | $9.82E^{-6}$ | 0.18 | 0.37 | 8.88 |
| <i>Tm</i> | $10.09E^{-6}$ | 0.17 | 0.35 | 4.85 |
| <i>Yb</i> | $10.31E^{-6}$ | 0.19 | 0.38 | 2.76 |
| <i>Lu</i> | $9.88E^{-6}$ | 0.18 | 0.35 | 4.55 |
| <i>Y</i> | $10.69E^{-6}$ | 0.16 | 0.36 | 3.16 |

III.3.1.6. Medidas de monocelda.

El rendimiento de los pirocloros R_2RuMnO_7 como cátodos se puso a prueba en monoceldas con una configuración soportada en el electrolito utilizando como tal LSGM con un espesor de 300 micras. La Figura III.36 ilustra el voltaje de la pila y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a $850^\circ C$, para monoceldas alimentadas con H_2 puro construidas con los cátodos con $R = Tb, Ho, Er$ e Yb . Como ánodo se utilizó el material $SrMo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, desarrollado anteriormente y descrito en este mismo capítulo. De esta manera, tanto el cátodo como el ánodo son productos del diseño y desarrollo realizados en esta Tesis doctoral. Las densidades de potencia

máximas generadas por la celda son de 364, 358, 417 y 215 mW/cm², respectivamente. El recuadro en la Figura III.36 ilustra una vista del lado catódico de la celda.

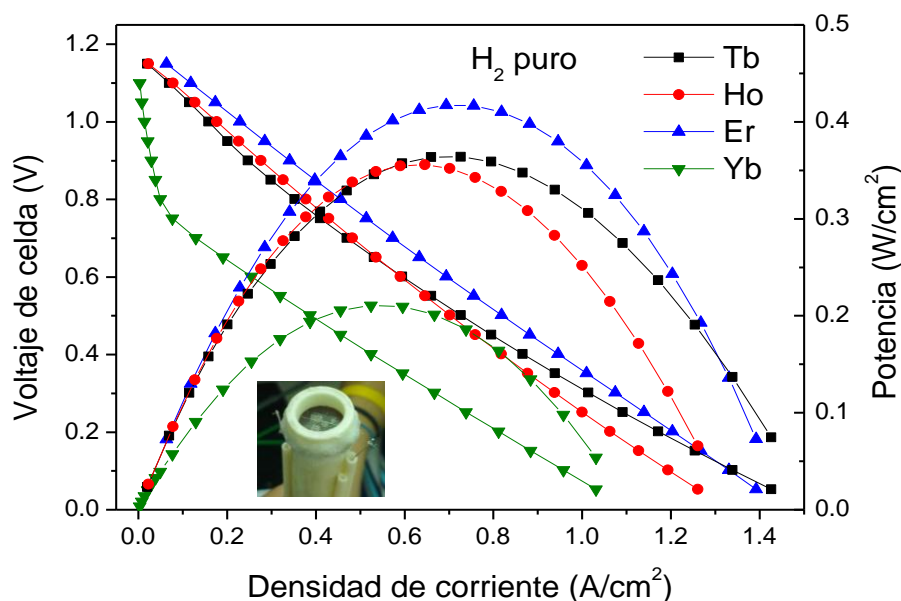


Figura III.36. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de monocelda con una configuración SMFO(x= 0.2)/LDC/LSGM/R₂RuMnO₇ (R= Tb, Ho, Er e Yb) en H₂ puro medido a T= 850°C. El recuadro muestra una fotografía del lado catódico de la monocelda.

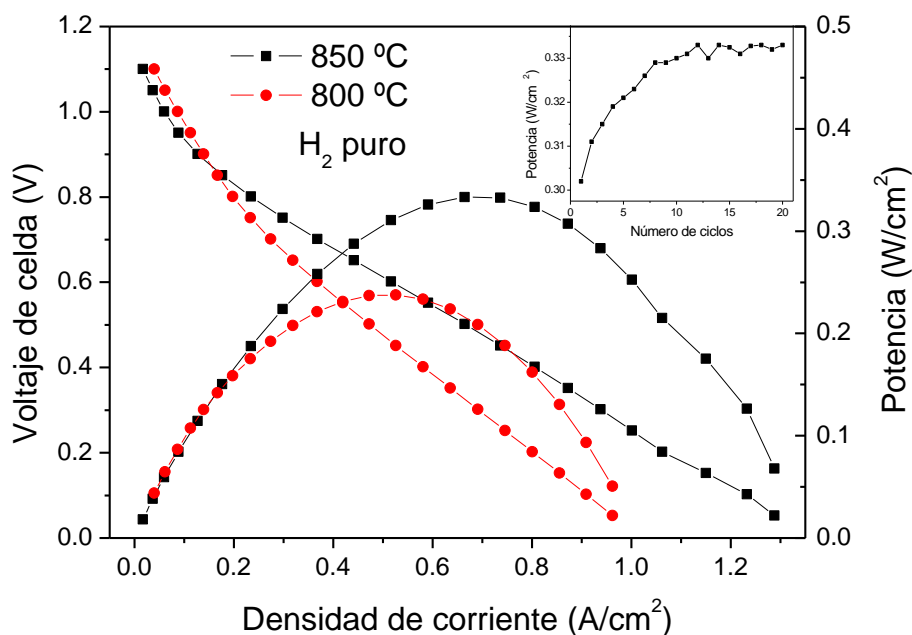


Figura III.37. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de la celda con una configuración SMFO(x= 0.2)/LDC/LSGM/R₂RuMnO₇ (R= Tm) en H₂ puro medido a T= 800 y 850°C. El recuadro muestra la evolución de la densidad de potencia como función del número de ciclos a 850°C.

La Figura III.37 ilustra el voltaje de la celda y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a 800 y 850 °C para las monoceldas alimentadas con H₂ puro para el cátodo de R= Tm. Las densidades de potencia máximas generadas por la celda son 237 y 334 mW/cm², respectivamente. El recuadro de la Figura III.37 muestra la densidad de potencia de la monocelda en función del número de ciclos. La potencia de salida se incrementa durante los primeros 20 ciclos a medida que el ánodo se va reduciendo totalmente en presencia de H₂, lo que corresponde al proceso de activación de la celda. Después de 15 ciclos la densidad de potencia se mantiene estable en el máximo mencionado anteriormente de 334 mW/cm².

III.3.1.7. Microscopía electrónica de barrido.

La Figura III.38 muestra una imagen representativa obtenida por microscopía electrónica de barrido ("Scanning electron microscopy", SEM) que se registró mediante el empleo de electrones secundarios ("secondary electrons", ES) del pirocloro Yb₂RuMnO₇ después de la molienda en el molino de bolas. Las microfotografías de SEM revelan una aglomeración de partículas con una estructura esponjosa para la fase pirocloro, que es adecuada para favorecer los procesos de reducción del oxígeno que se dan en el cátodo de una SOFC. El tamaño medio de partícula que se observa es inferior a 0.1 micras, con una gran porosidad entre los microcristales.

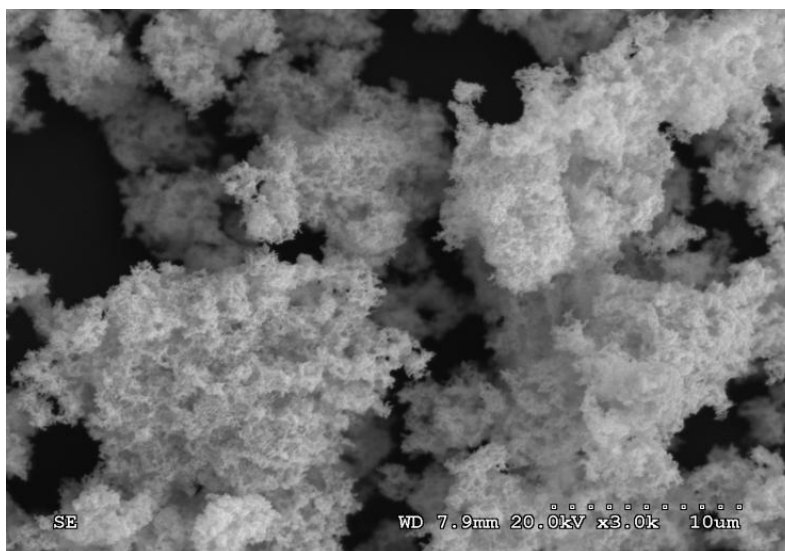


Figura III.38. Imagen SEM por electrones secundarios de Yb₂RuMnO₇ después de ser molido utilizando un molino de bolas.

III.3.1.8. Conclusiones.

En el presente trabajo se ha conseguido sintetizar la nueva serie de pirocloros R_2MnRuO_7 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ e Y) que presentan una simetría cúbica que se puede definir en el grupo espacial $Fd-3m$. Las estructuras cristalinas se han refinado por difracción de neutrones. El refinamiento de los factores de ocupación de los cationes evidencia un cierto grado de desorden del Mn entre las posiciones A y B, que aumenta al disminuir el radio iónico de la tierra rara. En la posición A el Mn exhibe un estado de oxidación divalente mientras que en la posición B este estado es tetravalente. El incremento de la cantidad de Mn en la posición A está relacionado con el incremento de la concentración de vacantes de oxígeno de estos óxidos, lo que favorece la conductividad iónica. Con respecto a las fases $R_2Ru_2O_7$, la introducción de Mn en la estructura del cristal disminuye considerablemente el coste de estos materiales. Por otro lado, la presencia de cierta cantidad de Ru en la estructura del cristal es importante con el fin de incrementar la baja conductividad eléctrica observada por lo general, en los pirocloros de $R_2Mn_2O_7$ ^[44]. El diseño de los materiales R_2MnRuO_7 constituye una buena situación de compromiso.

La caracterización eléctrica evidencia un comportamiento semiconductor de estos óxidos de pirocloro defectuosos. La conductividad máxima se presenta en Er_2MnRuO_7 con un valor de $8.9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 900°C . Los coeficientes de expansión térmica medidos en aire presentan valores de $9.8\text{-}10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 100 y 900°C que son compatibles con los coeficientes del resto de componentes habituales en SOFC. Por último, se evaluó el rendimiento de estos pirocloros como cátodos en una monocelda utilizando LSGM como electrolito y SMFO ($x = 0.2$) obteniendo valores que comprendidos entre 215 y 417 mW/cm^2 a 850°C con H_2 como combustible; estos valores les hacen aptos para ser considerados como una interesante alternativa como materiales de cátodo en las pilas de combustible de óxido sólido a temperatura intermedia.

-
- [1] Y.H. Huang, R.I. Dass, Z.L. Xing, J.B. Goodenough, *Science*, **312** (2006) 254-257
- [2] T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura, H. Yugami. *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) E252-E259
- [3] S.B. Adler, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4791-4843.
- [4] S. P. Jiang, S. H. Chan, *Mater Sci. Technol.* **20** (2004) 1109.
- [5] B. C. H. Steele, I. Kelly, M. Middleton, R. Rudkin, *Solid State Ionics*. **28-30** (1988) 1547.
- [6] Y. Matsuzaki, I. Yasuta, *Solid State Ionics*. **132** (2000) 261.
- [7] J. H. Wang, M. Liu, *Electrochem. Comm.* **9** (2007) 2212.
- [8] Y. H. Huang, R. I. Dass, Z-L. Xing, J. B. Goodenough, *Science*. **312** (2006) 254-257.
- [9] S.-E. Hou, J.A. Alonso, J.B. Goodenough, *Journal of Power Sources*. **195 (1)** (2010) 280-284.
- [10] A. Aguadero, J.A. Alonso, D. Perez-Coll, C. de la Calle, M.T. Fernandez-Diaz, J.B. Goodenough, *Chem. Mat.* **22** (2010) 789-798.
- [11] S-E Hou, J.A. Alonso, S. Rajasekhara, M.J. Martinez-Lope, M.T. Fernandez-Diaz, J. B. Goodenough, *Chem. Mat.* **22** (2010) 1071.
- [12] J. B. Goodenough, *Solid State Ionics* **26**, 87 (1988).
- [13] B. L. Chamberland, P. S. Danielson, *Journal of Solid State Chemistry*. **3** (1971) 243-247.
- [14] J. Zhou, N.S. Xu, S.Z. Deng, J. Chen, J.C. She, Z.L. Wang, *Adv. Mater.* **15** (2003) 1835.
- [15] B.D. Gaulin, J.N. Reimers, T.E. Mason, J.E. Greedan, Z. Tun, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 3244.
- [16] B. C. Zhao, Y. P. Sun, S. B. Zhang, W. H. Song, J. M. Dai, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 10.1063.
- [17] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, A. Aguadero A, L. Daza, *Prog. Solid State Chem.* **36** (2008) 134-150.
- [18] R.B. Macquart, B.J. Kennedy, M. Avdeev. *Journal of Solid State Chemistry*. **183** (2010) 250-255.
- [19] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751-767.
- [20] M. Retuerto, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, J.L. Martínez, M. García-Hernández, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 266.
- [21] P. Huang, A. Horky, A. Petric, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (9) (1999) 2402.
- [22] K.N. Kim, B.K. Kim, J.W. Son, J. Kim, H.W. Lee, J.H. Lee, J. Moon, *Solid State Ionics*. **177** (2006) 2155.
- [23] Y. Lin, S.A. Barnett, *Electrochem. Solid-State Lett.* **9 (6)** (2006) A285.
- [24] Z. Bi, Y. Dong, M. Cheng, B. Yi, *J. Power Sources*. **161** (2006) 34.

- [25] X. Zhang, S. Ohara, R. Manic, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, K. Miura, *Journal of Power Sources*. **83** (1999) 170.
- [26] E. Lay, G. Gauthier, S. Rosini, C. Savaniu, J.T.S. Irvine. *Solid State Ionics* **179** (27–32) (2008) 1562–1566.
- [27] M. Roushanafshar, J.-L. Luo, A.L. Vincent, K.T. Chuang, A.R. Sanger. *Inter. Journal of Hydrogen Energy*. **37** (9) (2012) 7762–7770.
- [28] A. Aguadero, D. Pérez-Coll, C. de la Calle, J.A. Alonso, M.J. Escudero, L. Daza. *Journal of Power Sources*, **192** (1,1) (2009) 132–137.
- [29] T. Nagai, W. Ito, T. Sakon, *Solid State Ionics* **177** (2007) 3433–3444.
- [30] Z.Q. Deng, W. Liu, C.S. Chen, H. Lu, W.S. Yang, *Solid State Ionics* **170** (2004) 187–190.
- [31] P. Zeng, R. Ran, Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, S. Liu, *J. Alloys Compd.* **455** (2008) 465–470.
- [32] Z.P. Shao, S.M. Haile, *Nature* **431** (2004) 170–173.
- [33] W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, *J. Power Sources* **192** (2009) 231–246.
- [34] J.J. Tunney, M.L. Post, X. Du, D. Yang, *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) 113–118.
- [35] S. Svarcova, K. Wiik, J. Tolchard, H.J.M. Bouwmeester, T. Grande, *Solid State Ionics* **178** (2008) 1787–1791.
- [36] E. Bucher, A. Egger, G.B. Caraman, W. Sitte, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) B1218–B1224.
- [37] A. Aguadero, D. Pérez-Coll, C. De la Calle, J.A. Alonso, M.J. Escudero, L. Daza, *J. Power Sources* **192** (2009) 132–137.
- [38] A. Aguadero, J.A. Alonso, C. de la Calle, M.T. Fernández-Díaz, J.B. Goodenough, *Chem. Mater.* **22** (2010) 789–798.
- [39] J.A. Díaz-Guillén, M.R. Díaz-Guillén, K.P. Padmasree, A.F. Fuentes, J. Santamaría, C. León, *Solid State Ionics* **179** (2008) 2160–2164.
- [40] P.J. Wilde, C.R.A. Catlow, *Solid State Ionics* **112** (3–4) (1998) 173–183.
- [41] J.B. Goodenough, R. Manoharan, P. Paranthaman, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2076–2082.
- [42] H.S. Horowitz, J.M. Longo, H.H. Horowitz, *J. Electrochem. Soc.* **130** (9) (1983) 1851–1859.
- [43] G. Ehora, S. Daviero-Minaud, M.C. Steil, L. Gengembre, M. Frère, S. Bellayer, O. Mentrè, *Chem. Mater.* **20** (24) (2008) 7425–7433.
- [44] R. Doshi, V.L. Richards, J.D. Carter, X. Wang, M. Krumpelt, *J. Electrochem. Soc.* **146** (4) (1999) 1273–1278.
- [45] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, *Nature* **379** (1996) 53–55.
- [46] Y. Shimakawa, Y. Kubo, *Mater. Sci. Eng. B* **63** (1999) 44–48.

- [47] M. Retuerto, M.J. Martínez-Lope, C. de la Calle, R. Martínez-Coronado, M. García-Hernández, M.T. Fernández, J.A. Alonso. *J. Appl. Phys.* **107** (9) (2010) 093919-7.
- [48] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. *Prog. Solid State Chem.* **15** (1983) 55.
- [49] M.A. Subramanian, C.C. Torardi, D.C. Johnson, J. Pannetier, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **74** (1988) 24–30.
- [50] T. Nobuyuki, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, A. Tobo, K. Ohoyama, *J. Solid State Chem.* **176** (2003) 165–169.
- [51] P. García Casado, J.A. Alonso, J.L. Martínez, M.T. Fernández, I. Rasines, *Chem. Mater.* **12** (5) (2000) 1217–1221.
- [52] T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **147** (5) (2000) 1730–1733.
- [53] R. Kanno, Y. Takeda, T. Yamamoto, Y. Kawamoto, O. Yamammoto, *J. Solid State Chem.* **1025** (1993) 106–114.
- [54] H. Kobayashi, R. Kanno, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, A.W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **114** (1995) 15–23.
- [55] T. Yamamoto, R. Kanno, Y. Takeda, O. Yamamoto, Y. Kawamoto, M. Takano, *J. Solid State Chem.* **109** (1994) 372–383.

Capítulo IV: Materiales para SOFC.
Electrodos simétricos.

IV.1. Electrodo simétrico:

El concepto de SOFC simétrica, donde el mismo electrodo se utiliza de forma simultánea en el lado anódico y catódico, se estableció por primera vez en 2006^[54,55]. Esta configuración permite el desarrollo de celdas mucho más simples con un coste de fabricación reducido superando varios problemas que normalmente se producen durante la operación de la celda, por ejemplo la compatibilidad química entre los componentes de la celda, el desajuste térmico y la deposición de carbono, que se pueden eliminar simplemente invirtiendo el flujo de gas (el ánodo pasa a ser cátodo, y viceversa). Sin embargo, se tiene que tener en cuenta que hay muchos requisitos restrictivos para un electrodo en una SOFC simétrica, ya que tiene que cumplir las características requeridas de ambos materiales, cátodos y ánodos siendo necesario que posea una actividad catalítica para la reducción del oxígeno y la oxidación del combustible, estabilidad bajo las atmósferas reductoras y oxidantes y un mínimo cambio en la expansión térmica debido al proceso de oxidación-reducción para evitar problemas de agrietamiento durante la operación de la celda. En los últimos años, se han mencionado buenos rendimientos de SOFC simétricos utilizando lantano-cromo^[1,2], cromo-manganeso^[3,4], perovskitas de titanio y estroncio dopadas con Fe^[5] y cermets de metales YSZ-CeO₂^[6] como electrodos. Sin embargo, varios aspectos de estos electrodos todavía necesitan ser optimizados. La reducción de fases estequiométricas en nuevos óxidos hipo-estequiométricos en la subred de oxígeno es una poderosa herramienta para el desarrollo de nuevos materiales con propiedades de transporte innovadoras^[7]. Este concepto implica la estabilización de perovskitas con los metales de transición adecuados, que soporten una adecuada concentración de vacantes de oxígeno bajo una atmósfera reductora sin ser reducidos ellos mismos al estado metálico. Estas fases encuentran aplicaciones como nuevos conductores mixtos iónicos y electrónicos (MIECs) para dispositivos de conversión de energía.

IV.2. Perovskita de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$

IV.2.1. Motivación

Los compuestos de perovskita con base de Co han atraído una gran atención como electrodos en IT-SOFCs debido a sus características de conductores mixtos y a una alta

conductividad iónica en el rango de temperaturas intermedias^[8-14]; la capacidad de presentar estados de oxidación mixtos y el importante carácter covalente de los enlaces Co-O son los factores esenciales. La presencia de la valencia mixta Co^{2+} y Co^{3+} en la perovskitas denominadas cobaltitas $((A,A')\text{CoO}_{3-\delta})$, siendo A,A' = tierras raras y/o alcalinotérreos) se puede estabilizar en óxidos deficientes en oxígeno que se obtendrán en condiciones reductoras (por reducción de Co^{3+} a Co^{2+}), dando lugar a la formación de vacantes aniónicas y la movilidad de los iones oxígenos promoviendo así la conducción de oxígeno^[15].

Entre los óxidos de tipo “doble perovskita” que presentan propiedades atractivas, las cerámicas de titanio son bien conocidas por presentar una gran estabilidad en condiciones reductoras con alta tolerancia al envenenamiento por azufre. Se ha observado que cuando los iones de Co(III) son sustituidos por los iones Ti(IV) en la solución sólida $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ^[16], se obtiene un sistema de valencia mixta debido a la neutralidad de la carga que requiere la reducción parcial a los iones divalentes de Co. Estudios anteriores de este sistema por Nakatsugawa y Bahadur^[17,18] para la composición $0.05 \leq x \leq 0.15$ confirmaron este resultado.

Un inconveniente bien conocido de las perovskitas de Co son los valores elevados de sus coeficientes de expansión térmica (CET), que se pueden atribuir a las transiciones electrónicas de estado de espín asociados con los iones Co^{3+} , así como la formación de vacantes de iones de óxido^[19,20]. La sustitución del Co por otros iones electrónicamente estables como Ti^{4+} disminuye el CET y mejora la estabilidad química de los materiales, como previamente mencionaron Zhao et al.^[21] en los óxidos $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$. Otros trabajos previos han explorado el dopaje electrónico de la perovskita de $\text{La}_2\text{CoTiO}_6$ ^[22,23] con el dopaje de Sr en la serie $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoTiO}_6$; Estos materiales se caracterizaron por difracción de rayos x, análisis termogravimétrico y susceptibilidad magnética, pero no se llevaron a cabo medidas de transporte ni ensayos en monocelda de combustible.

En este capítulo se ha evaluado la perovskita LaSrCoTiO_6 como electrodo simétrico en una SOFC. Se presentan los resultados de un estudio de caracterización completo, incluyendo la caracterización estructural mediante difracción de neutrones en polvo, el funcionamiento en monocelda, dilatometría y conductividad. Además, se utilizaron el análisis térmico y la calorimetría diferencial de barrido para demostrar la reversibilidad de la fase oxidada y reducida de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

IV.2.2. Síntesis de los materiales.

La perovskita estequiométrica en oxígeno LaSrCoTiO_6 se preparó como un polvo policristalino mediante el método de los citratos descrito en el Capítulo II. Se disolvieron cantidades estequiométricas de La_2O_3 (pre-calentado a $900\text{ }^\circ\text{C}$), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{TiC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ en ácido cítrico con unas gotas de ácido nítrico, con el fin de favorecer la disolución del La_2O_3 . Tras la descomposición de las resinas orgánicas (Cap II), los precursores así obtenidos se calentaron finalmente en aire a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h dando lugar al óxido de fase perovskita puro. La perovskita reducida $\text{LaSrCoTiO}_{6-\delta}$ se preparó mediante un tratamiento de la fase oxidada bajo un flujo de $5\%\text{H}_2/95\%\text{N}_2$ (60 mL min^{-1}) a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h en navetas de alúmina.

IV.2.3. Caracterización cristalina.

Las perovskitas oxidada y reducida $\text{LaSrCoTiO}_{6-\delta}$ se obtuvieron en forma de polvo bien cristalizado. Por difracción de rayos x (DRX) se identificaron estructuras aparentemente cúbicas para ambas fases, la oxidada y reducida, como se ilustra en la Figura IV.1. No se detectó ninguna fase de impureza en los patrones de rayos x.

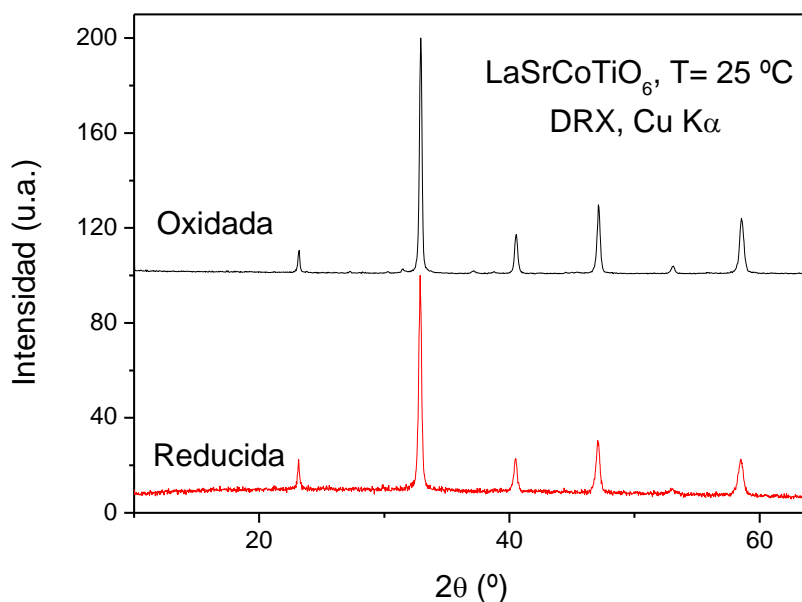


Figura IV.1. Patrones de difracción de rayos x con una radiación $\text{Cu K}\alpha$ para la fase oxidada y reducida de LaSrCoTiO_6 .

El estudio a temperatura ambiente y a alta temperatura mediante difracción de neutrones en polvo (DNP) ha sido muy útil para investigar los detalles estructurales y averiguar la simetría real de ambas fases. Las longitudes coherentes de scattering para La, Sr, Co, Ti y O son 8.24, 7.02, 2.49, -3.438, y 5.803 fm, respectivamente.

Los datos a temperatura ambiente de difracción de neutrones demostraron que la fase oxidada no es cúbica sino que se define en el grupo espacial ortorrómbico *Pbnm* (No. 62), $Z=4$, como ya mencionó previamente Yuste et al^[15]. Los átomos de La, Sr y O1 se sitúan en la posición 4c ($x, y, \frac{1}{4}$), los átomos de Co y Ti están distribuidos al azar en 4b ($\frac{1}{2}, 0, 0$) y los átomos de oxígeno O2 se sitúan en la posición 8d (x, y, z). Los factores de ocupación de los átomos de oxígeno se refinaron pudiendo observarse una deficiencia de oxígeno insignificante a temperatura ambiente.

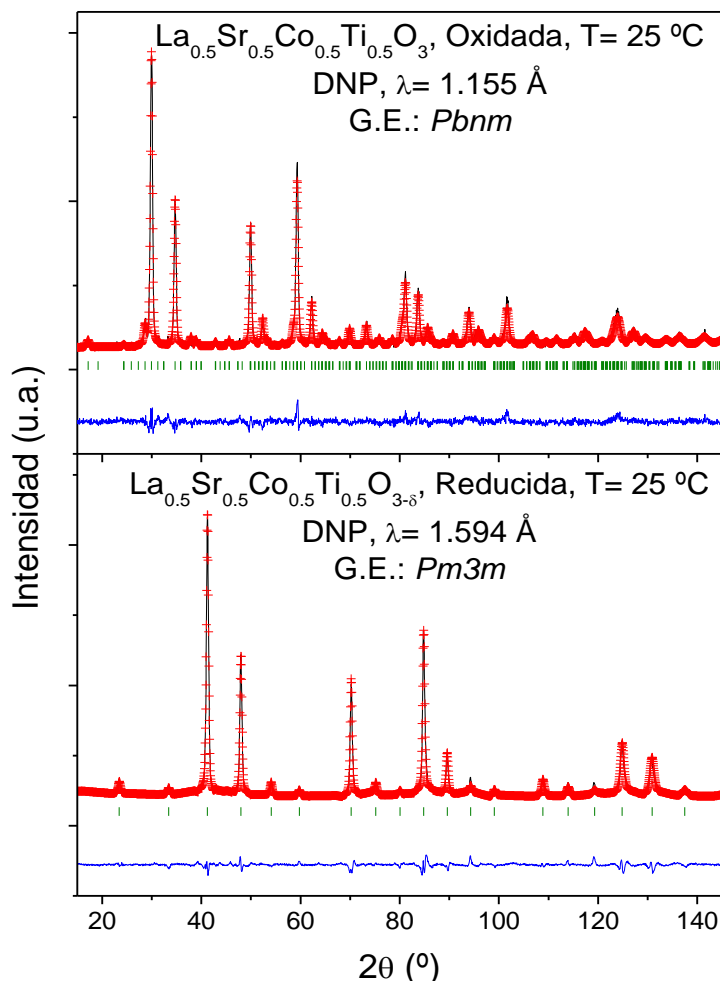


Figura IV.2. Refinamiento Rietveld de la fase oxidada y reducida de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ a partir de los datos de DNP a temperatura ambiente. Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (líneas verdes).

Sin embargo, la estructura cristalina de la fase reducida, donde las reflexiones de superestructura estaban ausentes, sí que se definió sin ambigüedad en el grupo espacial $Pm-3m$ (No. 225), $Z=1$; los átomos de La y Sr se sitúan en la posición $1b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), los Co y Ti están distribuidos al azar en la posición $1a$ (0, 0, 0) y los átomos de oxígeno O se sitúan en la posición $3d$ ($\frac{1}{2}, 0, 0$). Al igual que para la fase oxidada, los factores de ocupación de los átomos de oxígeno también se refinaron, dando lugar a una estequiometría $\text{LaSrCoTiO}_{5.28(1)}$. Estos resultados están en discrepancia con los mencionados anteriormente por Yuste et al.^[15] que describe una simetría ortorrómbica $Pbnm$ también para la fase reducida $\text{LaSrCoTiO}_{6-\delta}$ a partir de datos de difracción de rayos x; el presente estudio a partir de difracción de neutrones fue esencial para dar a conocer la verdadera simetría y grupo espacial. Por tanto, para ambas fases oxidada y reducida los átomos de Co y Ti están distribuidos al azar y no se observó ningún orden cristalográfico a larga distancia. Por esta razón, en lo sucesivo nos referiremos a ellos con la fórmula referida a la perovskita simple $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, indicando un desorden catiónico total en las posiciones A y B.

La Figura IV.2 ilustra el buen acuerdo entre los patrones de neutrones observados y calculados para las fases oxidadas y reducidas de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ a temperatura ambiente. La Tabla IV.1 resume los parámetros de red, los parámetros de desplazamiento y térmicos, los factores de discrepancia y las distancias interatómicas obtenidos para las fases bajo estudio.

Los parámetros de celda unidad de la fase reducida se expanden con respecto a la muestra oxidada, como se esperaba debido al mayor tamaño del Co^{2+} frente al Co^{3+} (Tabla IV.1). Las distancias de enlace del (Co,Ti-O1) a temperatura ambiente para la fase oxidada $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ se asemejan razonablemente bien con los valores calculados esperados mediante la suma de radios iónicos, mostrando un valor de $1.9542(3)$ Å frente al calculado 1.975 Å ($r_{\text{VI}\text{Co}^{3+}} = 0.545$ Å, $r_{\text{VI}\text{Ti}^{4+}} = 0.605$ Å)^[24]. Como se esperaba, las distancias (Co,Ti)-O para la muestra reducida ($1.9655(2)$ Å) aumentan como consecuencia del aumento del tamaño iónico del Co^{3+} (r.i.: 0.545 Å) frente al Co^{2+} (r.i.: 0.650 Å). Para la fase estequiométrica refinada $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2.64(1)}$ suponiendo que el Co es divalente, los contenidos de oxígeno requieren una reducción parcial del Ti por debajo de 4+. Este punto se discutirá más adelante.

Tabla IV.1. Parámetros de red, parámetros térmicos y de desplazamiento, factores de discrepancia y distancias interatómicas de la fase oxidada y reducida de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ en el grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$ y cúbico $Pm-3m$, respectivamente, de DNP a 25 °C.

| $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ | Oxidada | Reducida |
|--|-------------|--------------|
| <i>Grupo espacial</i> | <i>Pbnm</i> | <i>Pm-3m</i> |
| <i>a</i> (Å) | 5.4798(7) | 3.91894 |
| <i>b</i> (Å) | 5.4676(5) | = |
| <i>c</i> (Å) | 7.7403(1) | = |
| <i>V</i> (Å ³) | 231.92(4) | 60.188(3) |
| <i>La/Sr</i> 4 <i>c</i> (<i>x,y,1/4</i>) | | |
| <i>x</i> | 0.0017(3) | |
| <i>y</i> | 0.0012(2) | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 0.981(2) | 1.360(2) |
| <i>f_{occ}</i> | 0.500/0.500 | 0.500/0.500 |
| (<i>Co,Ti</i>) 4 <i>b</i> (<i>1/2,0,0</i>) | | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 0.741(2) | 0.48(3) |
| <i>Co/Ti f_{occ}</i> | 0.500/0.500 | 0.500/0.500 |
| <i>O1</i> 4 <i>c</i> (<i>x,y,1/4</i>) | | |
| <i>x</i> | 0.04724(3) | |
| <i>y</i> | 0.5095(8) | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 1.051(4) | 2.840(2) |
| <i>f_{occ}</i> | 1.000 | 0.88(1) |
| <i>O2</i> 8 <i>d</i> (<i>x,y,z</i>) | | |
| <i>x</i> | -0.2553(4) | |
| <i>y</i> | 0.25381(2) | |
| <i>z</i> | 0.0191(2) | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 0.960(3) | |
| <i>f_{occ}</i> | 1.000 | |
| <i>Factores de discrepancia</i> | | |
| χ^2 | 1.94 | 3.25 |
| <i>R_p</i> (%) | 5.56 | 3.10 |
| <i>R_{wp}</i> (%) | 6.96 | 4.37 |
| <i>R_{exp}</i> (%) | 4.99 | 1.51 |
| <i>R_B</i> (%) | 8.61 | 6.27 |
| <i>Distancias</i> (Å) | | |
| <i>Co,Ti</i> - <i>O1</i> (x2) | 1.9542(3) | 1.9655(2) |
| <i>Co,Ti</i> - <i>O2</i> (x2) | 1.937(14) | |
| (x2) | 1.945(14) | |

La evolución térmica de la estructura cristalina en las condiciones habituales de trabajo de un cátodo en una SOFC, también se evaluó para la fase oxidada por difracción de neutrones en polvo; los datos se recogieron “in situ” en un horno de resistencias de vanadio usando como portamuestras un tubo de cuarzo abierto al aire. Los datos de

difracción de neutrones muestran una transición estructural del grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$ a temperatura ambiente al grupo espacial cúbico $Pm-3m$ a partir de 700°C. La Figura IV.3 ilustra la buena relación entre los patrones observados y calculados de difracción de neutrones para las fases oxidadas en las diferentes temperaturas. La Tabla IV.2 resume los resultados obtenidos de los refinamientos a las diferentes temperaturas. Se observa que el contenido de oxígeno disminuye de forma constante cuando se calienta la muestra (Tabla IV.2) dando una composición de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2.976(6)}$ a 900 °C. Por otro lado, también se observa un aumento de los factores de desplazamiento del oxígeno, siempre superiores a 3 Å desde 700 a 900 °C, lo que sugiere una buena movilidad iónica en este intervalo de temperaturas.

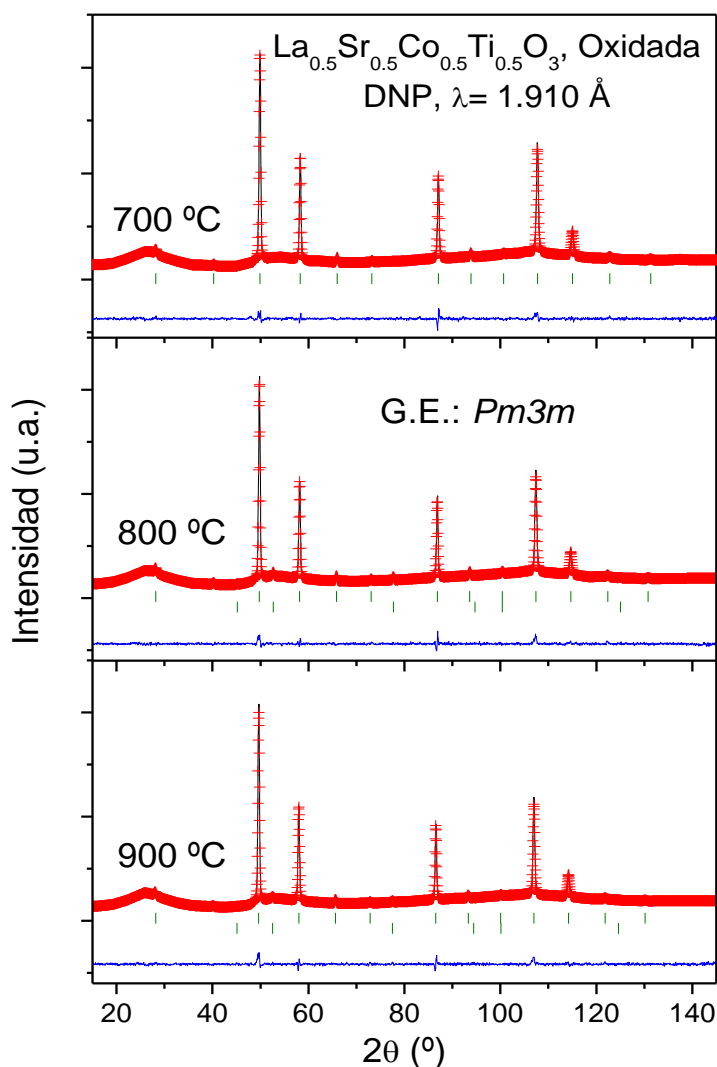


Figura IV.3. Refinamiento Rietveld para la fase oxidada de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ a partir de los datos de DNP ($\lambda = 1.594$ Å) a $T = 550, 700$ y 850 °C. Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (primeras líneas verticales verdes) y del vanadio (segunda fila).

Tabla IV.2. Parámetros de red, parámetros térmicos y de desplazamiento, factores de discrepancia y distancias interatómicas (Å) para la fase oxidada de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ en los grupos espaciales ortorrómbico $Pbnm$ y cúbico $Pm-3m$, a partir de datos de DNP desde 25 a 900 °C.

| T (°C) | 25 | 700 | 800 | 900 |
|--|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Grupo espacial | $Pbnm$ | $Pm-3m$ | $Pm-3m$ | $Pm-3m$ |
| a (Å) | 5.4798(7) | 3.9221(1) | 3.9300(1) | 3.9403(5) |
| b (Å) | 5.4676(5) | = | = | = |
| c (Å) | 7.7403(1) | = | = | = |
| V (Å ³) | 231.92(4) | 60.335(3) | 60.699(1) | 61.18(1) |
| $\text{La/Sr } 4c$ ($x,y,1/4$) | | | | |
| x | 0.0017(3) | | | |
| y | 0.0012(2) | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 0.981(2) | 2.056(2) | 2.379(2) | 2.484(1) |
| f_{occ} | 0.500/0.500 | 0.500/0.500 | 0.500/0.500 | 0.500/0.500 |
| $\text{Co,Ti } 4b$ ($1/2,0,0$) | | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 0.741(2) | 0.356(7) | 0.527(2) | 1.42(4) |
| $\text{Co,Ti } f_{occ}$ | 0.500/0.500 | 0.500/0.500 | 0.500/0.500 | 0.500/0.500 |
| $\text{O1 } 4c$ ($x,y,1/4$) | | | | |
| x | 0.04724(3) | | | |
| y | 0.5095(8) | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 1.051(4) | 3.135(8) | 3.364(7) | 3.62(9) |
| f_{occ} | 1.000 | 0.998(2) | 0.996(1) | 0.992(2) |
| $\text{O2 } 8d$ (x,y,z) | | | | |
| x | -0.2553(4) | | | |
| y | 0.25381(2) | | | |
| z | 0.0191(2) | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 0.960(3) | | | |
| f_{occ} | 1.000 | | | |
| Factores de discrepancia | | | | |
| χ^2 | 1.94 | 2.58 | 2.08 | 2.16 |
| R_p (%) | 5.56 | 3.07 | 3.11 | 3.22 |
| R_{wp} (%) | 6.96 | 4.00 | 3.99 | 4.01 |
| R_{exp} (%) | 4.99 | 3.56 | 3.68 | 3.67 |
| R_B (%) | 8.61 | 3.20 | 4.92 | 4.86 |
| Distancias (Å) | | | | |
| $\text{La/Sr} - \text{O1}$ | 2.699(3) | | | |
| | 2.793(3) | | | |
| | 3.017(2) | | | |
| | 2.464(2) | | | |
| $\langle \text{La/Sr-O1} \rangle$ | 2.743 | 2.7734(6) | 2.7789(2) | 2.7862(3) |
| $\text{Co,Ti} - \text{O1}$ ($\times 2$) | 1.9542(3) | 1.9610(6) | 1.9650(2) | 1.9702(3) |
| $\text{Co,Ti} - \text{O2}$ ($\times 2$) | 1.937(14) | | | |
| ($\times 2$) | 1.945(14) | | | |

IV.2.4. Análisis térmico.

La evolución térmica de las muestras se estudió bajo ambas atmósferas, oxidada y reducida. El calentamiento de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ en un flujo de 5% H_2 /95% N_2 conduce a la reducción topotáctica de la perovskita para dar $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ con una ligera diferencia de la estructura cristalina (grupo espacial $Pm-3m$) como se evidencia mediante difracción de neutrones (Figura IV.2): el proceso de reducción aumenta el factor de tolerancia de la perovskita mediante el aumento de la distancia media $(\text{Co,Ti})\text{O}_6$, que ya no requiere giro de los octaedros $(\text{Co,Ti})\text{O}_6$ (aristotipo). La Figura IV.4 ilustra la curva del análisis térmico obtenida en 5% H_2 , mostrando una pérdida del 0.43 átomos de oxígeno en el rango de temperaturas de 500-600 °C, dando lugar a una estequiometría $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2.57(2)}$, que está en buen acuerdo con el valor determinado a partir de los datos de difracción de neutrones (Tabla IV.1). El análisis térmico confirmó la existencia de una valencia mixta $\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ en la fase reducida; suponiendo que todos los átomos de Co se reducen a Co^{2+} , hay una mezcla con $\text{Ti}^{3.6+}$ (60% Ti^{4+} + 40 % Ti^{3+}). Un tratamiento térmico de la fase reducida resultante en una atmósfera oxidante de oxígeno restaura la fase estequiométrica de oxígeno, lo que confirma la adecuada reversibilidad sobre el ciclado en atmósfera oxidada-reducida.

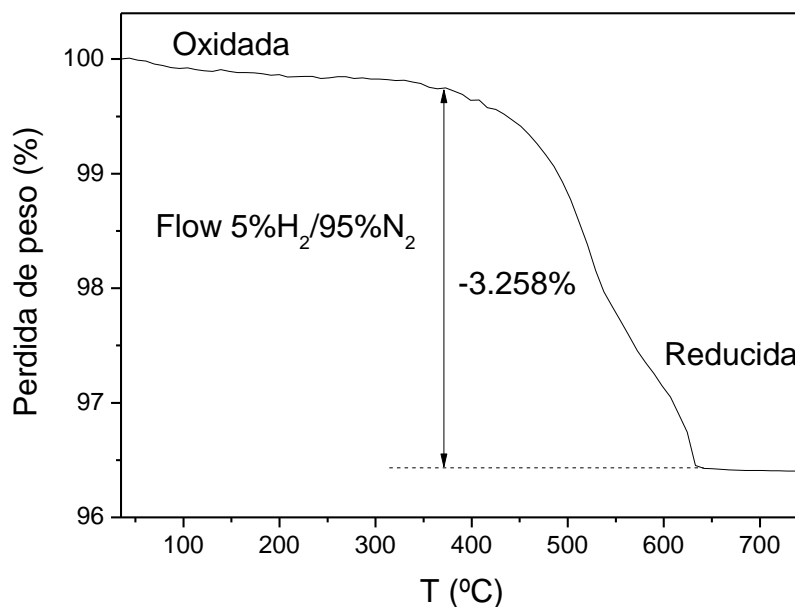


Figura IV.4. Análisis térmico en flujo de 5% H_2 /95% N_2 (curvas termogravimétricas) de la perovskita oxidada $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, mostrando una pérdida de oxígeno que conduce a la fase reducida.

La Figura IV.5 ilustra la curva de calorimetría diferencial de barrido de la perovskita oxidada $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ registrada durante el calentamiento. El proceso de calentamiento muestra un estrecho pico endotérmico a 291 °C correspondiente a la transición desde la estructura ortorrómbica $Pbnm$ a la cúbica $Pm-3m$. Los recuadros de la Figura IV.5 muestran las estructuras cristalinas de las dos fases correspondientes a la perovskita oxidada $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$.

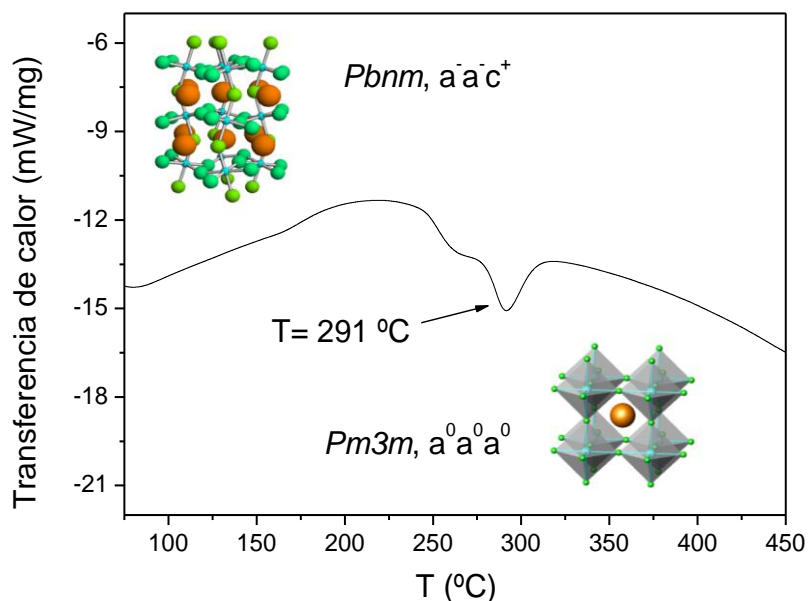


Figura IV.5. Curva de calorimetría diferencial de barrido en aire para la muestra oxidada donde se observa una transición de fase de $Pbnm$ a $Pm-3m$. Las figuras ilustran las estructuras cristalinas de la fase oxidada.

IV.2.5. Medidas de expansión térmica.

Con el fin de determinar la compatibilidad mecánica de nuestro material con los otros componentes de la celda, se llevaron a cabo medidas de la expansión térmica de las cerámicas densificadas en diferentes atmósferas. La expansión térmica de ambas fases perovskitas, oxidada y reducida, se midió en pastillas sinterizadas a 1000 °C durante 10 h; la fase reducida se calentó posteriormente a 800 °C durante 4 h en 5% H_2 /95% N_2 . La Figura IV.6 no muestra cambios abruptos en la expansión térmica de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ en todo el rango de temperaturas medidas. El coeficiente de expansión térmica (CET) en aire entre 100 y 900 °C es $17.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para la fase oxidada; el valor obtenido a partir de los datos de difracción de neutrones es de $19.40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La expansión térmica de la fase reducida muestra un valor de 16.29×10^{-6}

K^{-1} cuando se calienta la muestra en 5% H_2 /95% N_2 , que es muy similar al valor obtenido para la perovskita oxidada. Los valores determinados de CET son algo superiores a los otros componentes de la celda, pero menores que los mencionados para algunas cobaltitas, como se espera por la sustitución parcial de Co por Ti.

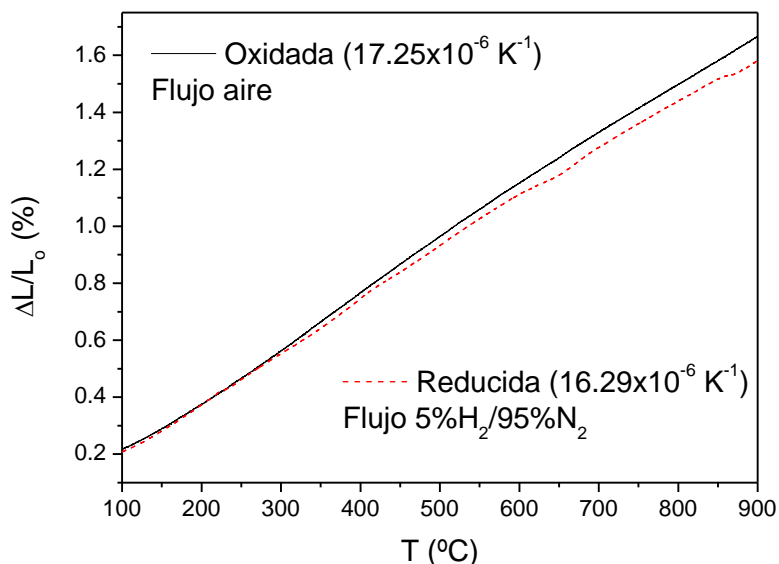


Figura IV.6. Expansión térmica determinada por dilatometría para las fases oxidada y reducida de $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Ti_{0.5}O_3$.

IV.2.6. Medidas de conductividad eléctrica.

La Figura IV.7 muestra la variación térmica de la conductividad eléctrica de la perovskita oxidada $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Ti_{0.5}O_3$, medida por el método de las 4 puntas en corriente continua en barras sinterizadas en atmósfera de aire. La fase oxidada presenta un comportamiento de tipo semiconductor en todo el rango de temperaturas. El valor máximo obtenido de la conductividad es de 35 Scm^{-1} a 1000°C ; a la temperatura de trabajo de las SOFC, entre 700 y 850°C , los valores también son altos y oscilan entre 25 y 29 Scm^{-1} . Es importante destacar que los valores de conductividad comienzan a aumentar exponencialmente cuando se lleva a cabo la transición de fase de ortorrómbica a cúbica, por encima de 300°C , probablemente debido a que se facilita el salto electrónico a través de los enlaces Co-O-Co en el aristotipo sin distorsionar; la distribución aleatoria de Co y Ti origina regiones con alto contenido en Co donde el salto electrónico es posible. Con respecto a la conductividad eléctrica, es importante señalar el efecto positivo de la distribución aleatoria de los cationes de Co y Ti donde el

Ti (IV) con configuración d^0 no obstaculiza el salto como sucedería en una disposición ordenada a largo alcance Co:Ti=1:1, mediante los enlaces Co-O-Ti-O-Co. Por otro lado, al aumentar la temperatura se produce la reducción parcial de la muestra con la generación concomitante de vacantes de oxígeno, como se ha observado mediante el estudio por difracción de neutrones “in situ”, y la reducción parcial de Co^{3+} a Co^{2+} . La presencia de Co^{2+} promueve el salto de electrones a través de los enlaces $\text{Co}^{3+}\text{-O-Co}^{2+}$ aumentando así la conductividad eléctrica de este material. En este caso, la concentración del 50 % de átomos de Co es superior al límite de percolación del 30 % para una red cúbica simple, lo que asegura una conductividad razonable^[25].

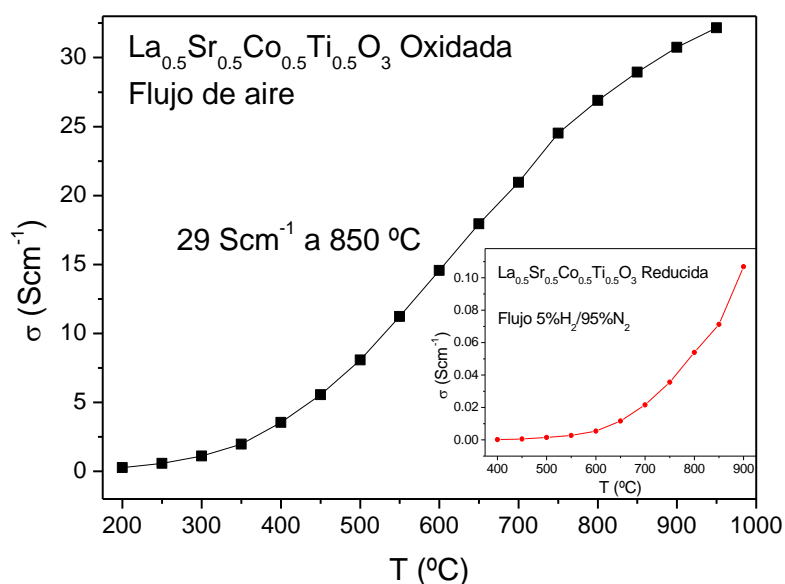


Figura IV.7. Conductividad eléctrica como función de la temperatura para la fase oxidada $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ en aire. El recuadro ilustra la conductividad eléctrica de la fase reducida en 5% H_2 /95% N_2 .

El recuadro de la Figura IV.7 ilustra la conductividad de la perovskita reducida $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, medida en una atmósfera de 5% H_2 /95% N_2 . Como se muestra, la fase reducida revela, como la fase oxidada, un comportamiento semiconductor, pero con valores de conductividad mucho más bajos, presentando un valor máximo de 0.11 S cm^{-1} a 900 °C. Merece la pena recordar que esta muestra presenta un estado divalente para Co, y una valencia mixta Ti^{3+} (40%)- Ti^{4+} . A pesar de que la estructura cristalina es similar a la de la fase oxidada a alta temperatura (cúbica), la ausencia de una valencia mixta para el Co (sólo Co^{2+}) dificulta el salto electrónico entre los iones vecinos de Co;

la transferencia electrónica entre el Co^{2+} y Ti^{3+} no está energéticamente favorecida, ya que implicaría la formación de un Co^+ inestable. Además, la presencia de un gran número de vacantes de oxígeno perturba adicionalmente la conducción a través de los enlaces Co-O-Co, provocando la disminución drástica de la conducción electrónica. En este caso, la conductividad electrónica bajo condiciones reductoras puede estar asociada al mecanismo de salto entre Ti^{3+} y Ti^{4+} .

IV.2.7. Compatibilidad química.

La compatibilidad química con el electrolito también se ha evaluado mediante análisis de difracción de rayos x. Una mezcla de la composición oxidada $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ combinada con el LSGM al 50% en peso de cada uno, se molió y se calcinó en aire a 900 °C durante 6 horas. No se observó ninguna reacción química entre los materiales de electrodo y el electrolito, como se observa en la Figura IV.8.

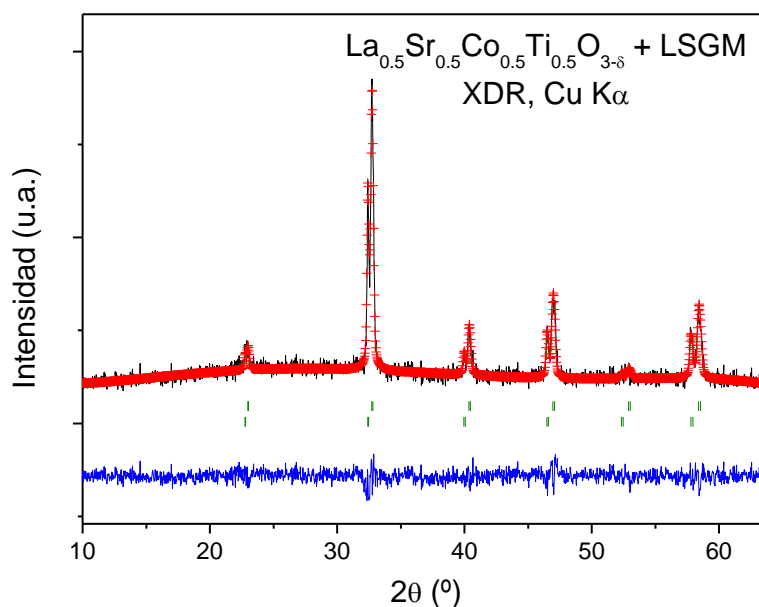


Figura IV.8. Refinamiento Rietveld de DRX de la mezcla de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ y LSGM después de un tratamiento térmico a 900 °C en aire; no se observa ningún producto de reacción entre las fases salvo los reactivos iniciales. La primera y segunda serie de posiciones de Bragg corresponden al $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ y al LSGM, respectivamente.

IV.2.8. Medidas de monocelda.

El rendimiento de la perovskita oxidada y reducida de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ se analizó como cátodo y ánodo, respectivamente, en monoceldas con una configuración soportada en el electrolito LSGM con un espesor de 300 μm . Las Figuras IV.9 y IV.10 ilustran el voltaje de la celda y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a 800 y 850 °C como cátodo y 700, 750 y 800 °C como ánodo de las monoceldas alimentadas con H_2 puro, respectivamente. Las densidades de potencia máximas generadas por la celda son 450 mW/cm^2 (850 °C) y 170 mW/cm^2 (800 °C), como cátodo y ánodo, respectivamente.

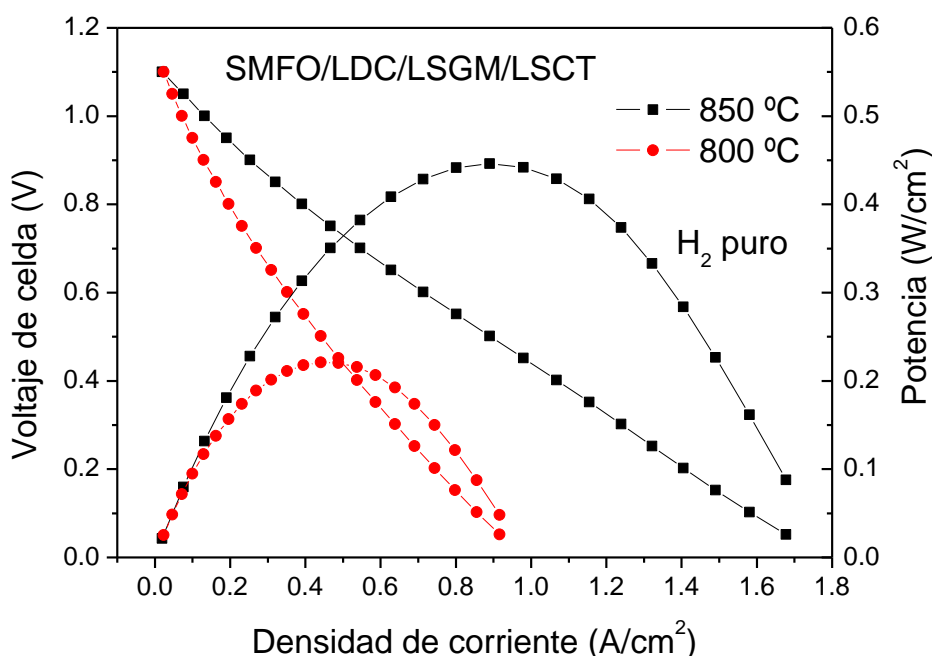


Figura IV.9. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de la celda con una configuración SMFO($x=0.2$)/LDC/LSGM/LSCT en H_2 puro medido a $T=800$ y 850 °C.

A 800 °C la densidad de potencia que muestra el material oxidado como cátodo y la perovskita reducida como ánodo son muy similares con valores de 220 mW/cm^2 y 170 mW/cm^2 , respectivamente. La densidad de potencia para la perovskita reducida como ánodo es significativa, aún con la baja conductividad relativa que presenta (Figura IV.10) ya que los requerimientos para ánodos son menos exigentes. El rendimiento

actual, sin ser sobresaliente, abre la posibilidad de considerar estos materiales como electrodos para celdas reversibles.

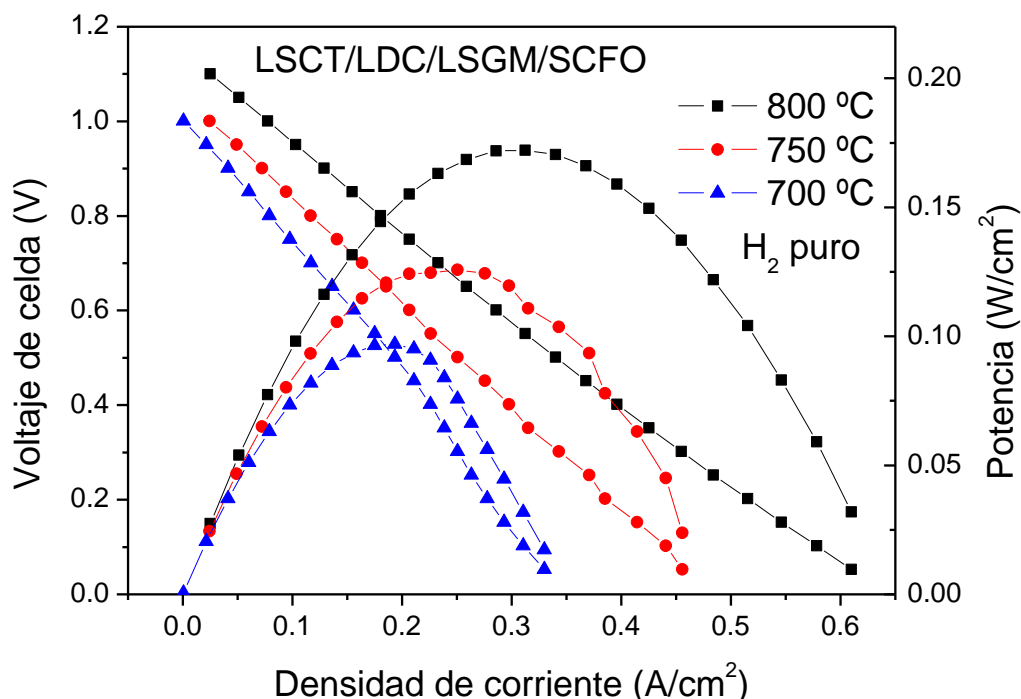


Figura IV.10. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de la celda con una configuración LSCT/LDC/LSGM/SCFO en H_2 puro medido a $T = 700, 750$ y 850 °C.

IV.2.9. Conclusiones.

Hemos demostrado que el óxido $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ puede ser utilizado con éxito tanto como cátodo y como ánodo en monoceldas SOFC con LSGM como electrolito. Podemos relacionar los buenos resultados observados en las pruebas de monocelda con las características estructurales obtenidas a partir de los datos de difracción de neutrones recogidos en las condiciones habituales de trabajo de una SOFC y las medidas de transporte; el rendimiento del material reside en una razonable conductividad electrónica y una concentración de vacantes de oxígeno suficiente a alta temperatura, proveyendo un transporte iónico adecuado. La estructura cristalina de la fase oxidada a temperatura ambiente se refinó en el grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$, y se observó una transición de fase al calentar la muestra en el intervalo de 300 a 900 °C a una fase cúbica $Pm-3m$. La reducción topotáctica de la perovskita $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$

se conduce a una nueva fase deficiente en oxígenos. El proceso de oxidación-reducción es totalmente reversible y no se espera que conduzca a problemas de roturas cuando la celda esté en operación. La caracterización eléctrica evidencia un comportamiento tipo semiconductor de estos óxidos. Los coeficientes de expansión térmica, de 17.25 y $16.29 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en aire y en $5\% \text{H}_2/95\% \text{N}_2$, respectivamente, mejoran con respecto a las cobaltitas sin dopar, debido al contenido en Ti. Estas características hacen del material $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ un buen candidato como electrodo simétrico en SOFC de temperatura intermedia.

IV.3. Perovskitas de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (M= Mn y Fe)

IV.3.1. Motivación.

Los óxidos RTiO_3 (titanatos de las tierras raras), que contienen Ti^{3+} , son perovskitas distorsionadas con estructura ortorrómbica (tipo GdFeO_3)^[26,27]. La perovskita LaTiO_3 es un aislante tipo Mott a temperatura ambiente. La sustitución de La^{3+} por iones divalentes (Ba^{2+} , Sr^{2+}) induce conducción de tipo metálico^[28-31], mientras que la sustitución por Na^+ , como ejemplo $\text{La}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ produce paraelectricidad^[32]. A pesar de la alta conductividad eléctrica que presenta el LaTiO_3 cuando se sustituye con Sr en la posición A, estas fases presentan una baja actividad electrocatalítica de oxidación del combustible, que desaconsejan su uso como ánodos en SOFCs^[33]. Sin embargo, es posible mejorar esta actividad mediante un grado de sustitución elevado de Ti por Mn. Debido a la buena estabilidad química de las perovskitas $(\text{La,Sr})\text{TiO}_3$ en atmósfera reductora, se espera que el Mn se estabilice en la red de la perovskita al igual que ocurre en $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ^[34]. La formación de $\text{R}(\text{M,Ti})\text{O}_3$ (R= tierra rara, M= metal de transición) es muy compleja debido a la dificultad de mantener los iones trivalentes M y Ti de estos compuestos simultáneamente. Sin embargo, es más realizable cuando se combina un estado iónico divalente M y tetravalente Ti y se trata bajo una adecuada atmósfera reductora a altas temperaturas durante la síntesis. También es posible formar ALaMTiO_6 donde A es un alcalino y el estado de oxidación de M y Ti es trivalente y tetravalente, respectivamente. Estudios previos de Álvarez et al^[35] mencionan la sustitución del 50 % de los iones Mn en $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ por Ti.

Por otro lado, las ortoferritas RFeO_3 muestran una variedad inusual de propiedades de transporte y cambios estructurales. LaFeO_3 presenta una estructura perovskita ortorrómbica que es químicamente estable tanto en atmósfera oxidante como en reductora. El dopado en LaFeO_3 conduce a una alta conductividad eléctrica, una excelente estabilidad térmica, una alta constante dieléctrica, ferroelectricidad, piezoelectricidad, por lo que se utiliza como separador en pilas de combustible de óxido sólido^[36-38].

En este contexto, atrajeron nuestra atención la estructura y propiedades de los óxidos de tipo perovskita LaSrMTiO_6 ($M = \text{Mn}$ y Fe), de los que se hemos sintetizado una fase oxidada (estequiométrica en oxígenos) y una fase reducida (con vacantes de oxígeno), con vistas a su utilización como electrodos simétricos. Se llevó a cabo una caracterización estructural a partir de datos de difracción de neutrones a temperatura ambiente y a alta temperatura con el fin de examinar las transición de fase identificadas en estas perovskitas. La caracterización se completó con medidas de expansión térmica, conductividad eléctrica y análisis térmico, que corrobora la reversibilidad de estas muestras.

IV.3.2. Síntesis de los materiales.

Las perovskitas estequiométricas en oxígeno LaSrMTiO_6 ($M = \text{Mn}$ y Fe) se prepararon como un polvo policristalino a partir del método de los citratos descrito en el Apartado II.1.1 (Capítulo II) utilizando cantidades estequiométricas de La_2O_3 (pre-calentado a 900°C), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, MnCO_3 , $\text{C}_2\text{FeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{TiC}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Los reactivos se disolvieron en ácido cítrico y en unas gotas de ácido nítrico, con el fin de favorecer la disolución del La_2O_3 . La síntesis de las fases oxidada y reducidas fue análoga a la mencionada en el Capítulo IV.2.1 (Capítulo IV) para el LaSrCoTiO_6 .

IV.3.3. Caracterización estructural.

Las perovskitas oxidadas y reducidas $\text{LaSrMTiO}_{6-\delta}$ ($M = \text{Mn}$ y Fe) se obtuvieron en forma de polvo policristalino bien cristalizado. Mediante los patrones de difracción de rayos x (DRX) se identificó una estructura cristalina aparentemente cúbica para todas

las fases en estudio, como se ilustran en la Figura IV.11. No se detectó ninguna fase de impureza en los patrones de DRX.

El estudio a temperatura ambiente y a alta temperatura mediante difracción de neutrones en polvo (DNP) ha sido muy útil para investigar los detalles estructurales y la verdadera simetría y grupo espacial. Las longitudes coherentes de scattering para La, Sr, Mn, Fe, Ti y O son 8.24, 7.02, -3.73, 9.45, -3.438, y 5.803 fm, respectivamente.

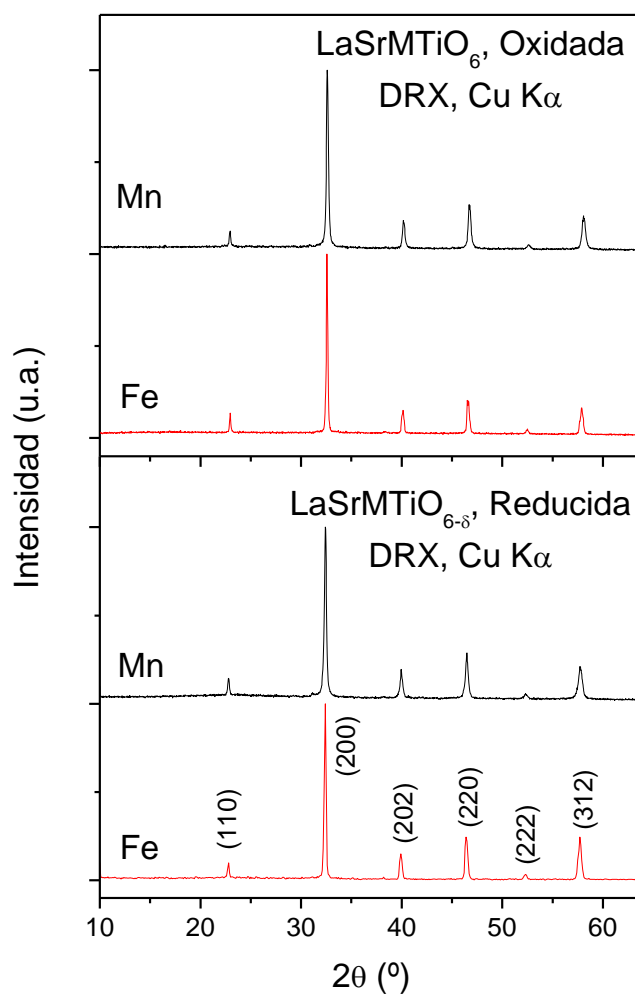


Figura IV.11. Patrones de difracción de rayos x con una radiación Cu K α para la fase oxidada y reducida de LaSrMTiO₆ (M= Mn y Fe).

Los datos a temperatura ambiente de difracción de neutrones de las fases oxidadas y reducidas de LaSrMTiO_{6-δ} (M= Mn y Fe) muestran reflexiones de superestructura, no observadas por DRX, que requirieron definir la estructura en el grupo espacial

ortorrómbico $Pbnm$ (No. 62), $Z=4$, como ya mencionó previamente Álvarez-Serrano et al^[35] también por difracción de neutrones.

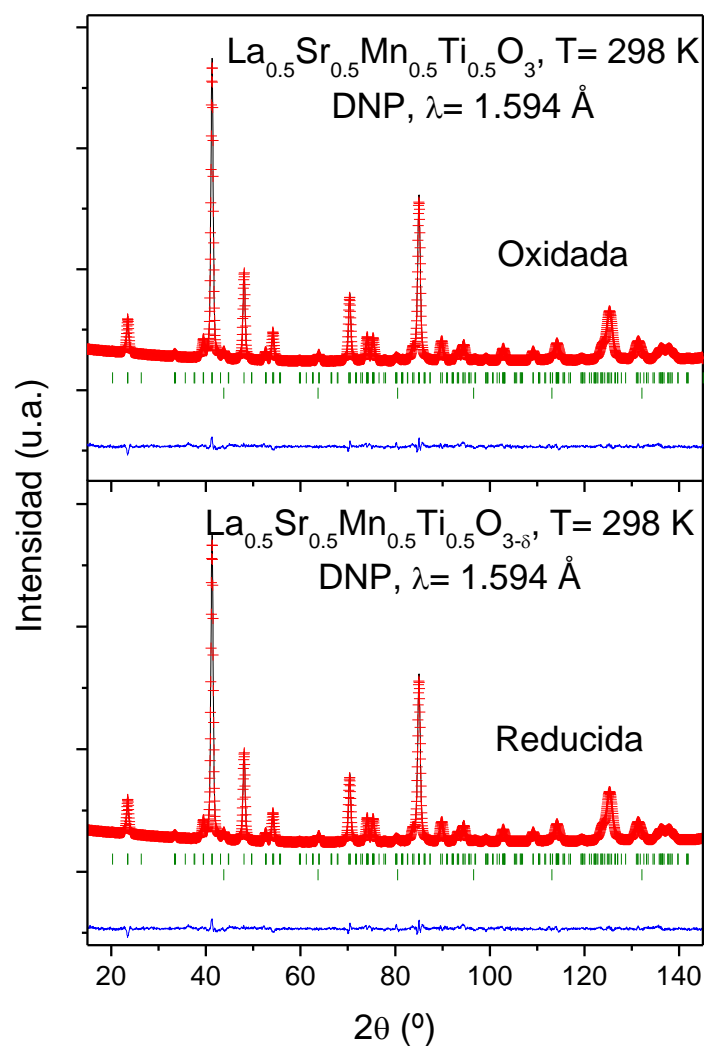


Figura IV.12. Refinamiento Rietveld para la fase oxidada y reducida de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ a partir de los datos de DNP ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$) a $T = 298 \text{ K}$. Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (primeras líneas verticales verdes) y del vanadio del portamuestras (segunda fila).

Los átomos de La, Sr y O1 se sitúan en la posición $4c$ ($x, y, \frac{1}{4}$), los átomos de (Mn,Fe) y Ti están distribuidos al azar en $4b$ ($\frac{1}{2}, 0, 0$) y los átomos de oxígeno O2 se sitúan en la posición $8d$ (x, y, z). Para ambas fases oxidada y reducida los átomos de (Mn,Fe) y Ti están distribuidos al azar y no se observó ningún orden cristalográfico a larga distancia. Por esta razón, en lo sucesivo nos referiremos a ellos con la fórmula correspondiente al aristotipo $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Mn}$ y Fe), indicando un

desorden catiónico total en las posiciones A y B. Los factores de ocupación de los átomos de oxígeno también se refinaron, observándose una deficiencia de oxígeno insignificante; en cambio al refinar las fases reducidas se identificó un grado notable de deficiencia de oxígeno, localizado en el oxígeno axial O1, dando lugar a las estequiometrías $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2.70(2)}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2.75(1)}$.

Las Figuras IV.12, IV.13 y IV.14 ilustran el buen acuerdo entre los patrones de neutrones observados y calculados para las fases oxidadas y reducidas de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-6}$ (M= Mn y Fe) a temperatura ambiente. La Tabla IV.3 resume los parámetros de red, los parámetros de desplazamiento y térmicos, los factores de discrepancia y las distancias interatómicas obtenidos.

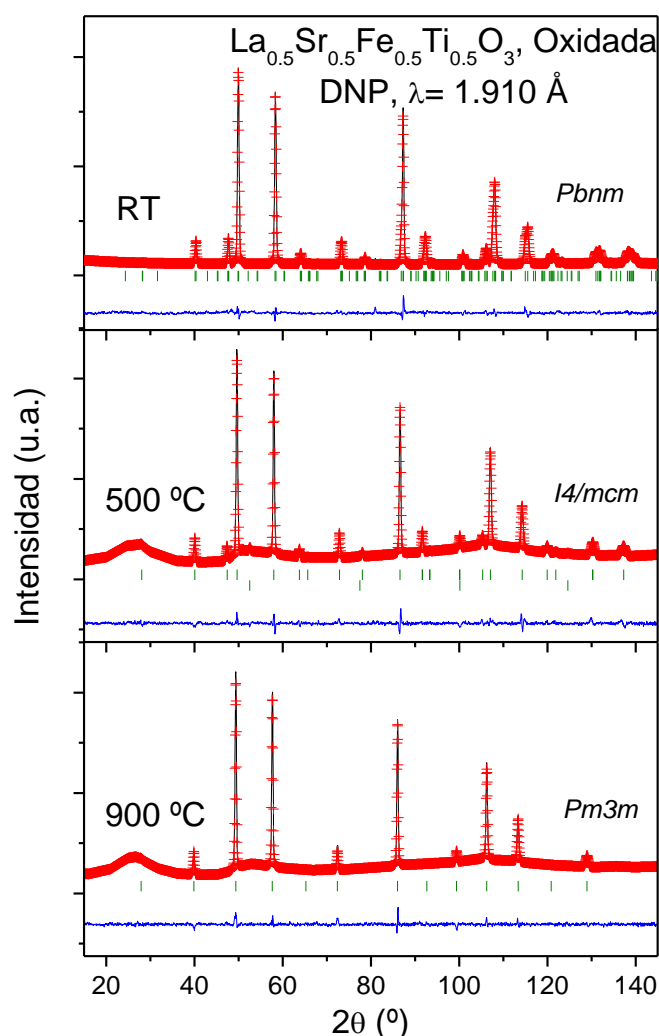


Figura IV.13. Refinamiento Rietveld para la fase oxidada de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ a partir de los datos de DNP ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$) a $T = \text{RT}$, 500 y 900 °C. Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (primeras líneas verticales verdes) y del vanadio del portamuestras (segunda fila).

Tabla IV.3. Parámetros de red, parámetros térmicos y de desplazamiento, factores de discrepancia y distancias interatómicas de las fases oxidadas y reducidas de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (M= Mn y Fe) en el grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$, de DNP a 297 K.

| | <i>Mn (oxid)</i> | <i>Mn (red)</i> | <i>Fe (oxid)</i> | <i>Fe (red)</i> |
|--|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| <i>a</i> (Å) | 5.5184(5) | 5.5434(3) | 5.5569(2) | 5.5604(2) |
| <i>b</i> (Å) | 5.4975(4) | 5.5201(2) | 5.5310(2) | 5.5334(2) |
| <i>c</i> (Å) | 7.7915(7) | 7.8274(5) | 7.8160(3) | 7.8198(3) |
| <i>V</i> (Å ³) | 236.37(3) | 239.52(5) | 240.22(1) | 240.73(4) |
| <i>La/Sr 4c (x,y,1/4)</i> | | | | |
| <i>x</i> | 0.0042(3) | 0.0082(1) | -0.0041(6) | -0.00096(6) |
| <i>y</i> | -0.0002(2) | -0.0051(2) | 0.0046(2) | -0.0050(2) |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 0.891(3) | 0.852(1) | 0.690(4) | 0.650(2) |
| <i>f_{occ}</i> | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 |
| <i>M,Ti 4b (1/2,0,0)</i> | | | | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 0.636(3) | 0.692(1) | 0.527(2) | 1.165(3) |
| <i>M/Ti f_{occ}</i> | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 |
| <i>O1 4c (x,y,1/4)</i> | | | | |
| <i>x</i> | 0.0496(2) | 0.0517(9) | 0.0504(6) | 0.04994(1) |
| <i>y</i> | 0.5096(5) | 0.4991(3) | 0.5001(3) | 0.5000(4) |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 1.053(0) | 1.062(1) | 0.664(7) | 0.399(3) |
| <i>f_{occ}</i> | 1.00 | 0.851(2) | 1.00 | 0.875(1) |
| <i>O2 8d (x,y,z)</i> | | | | |
| <i>x</i> | -0.2543(3) | -0.2583(2) | 0.7481(4) | 0.74472(2) |
| <i>y</i> | 0.2534(4) | 0.2590(1) | 0.2537(2) | 0.2537(3) |
| <i>z</i> | 0.01927(6) | 0.02018(4) | 0.02581(3) | 0.02746(3) |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 0.787(7) | 1.207(2) | 1.26(6) | 1.471(4) |
| <i>f_{occ}</i> | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| <i>Factores de discrepancia</i> | | | | |
| χ^2 | 1.59 | 2.31 | 1.53 | 1.99 |
| <i>R_p</i> (%) | 4.49 | 2.32 | 4.72 | 4.72 |
| <i>R_{wp}</i> (%) | 5.62 | 3.01 | 6.05 | 5.91 |
| <i>R_{exp}</i> (%) | 4.51 | 2.28 | 5.28 | 6.49 |
| <i>R_B</i> (%) | 8.99 | 4.95 | 4.89 | 9.37 |
| <i>Distancias (Å)</i> | | | | |
| <i>La - O1</i> | 2.708(3) | 2.709(2) | 2.754(2) | 2.754(2) |
| | 2.812(3) | 2.815(3) | 2.806(2) | 2.809(2) |
| | 3.054(2) | 3.050(3) | 3.056(5) | 3.052(4) |
| | 2.463(4) | 2.469(2) | 2.501(5) | 2.508(4) |
| < <i>La - O1</i> > | 2.759 | 2.761 | 2.779 | 2.781 |
| <i>M/Ti - O1 (x2)</i> | 1.968(2) | 1.977(4) | 1.974(6) | 1.975(7) |
| <i>M/Ti - O2 (x2)</i> | 1.949(4) | 1.966(8) | 1.978(2) | 1.969(4) |
| | (x2) | 1.957(3) | 1.961(8) | 1.963(2) |
| < <i>M/Ti - O2</i> > | 1.953 | 1.964 | 1.971 | 1.975 |
| <i>Ángulos</i> | | | | |
| <i>M/Ti - O1-M/Ti</i> | 163.72(3) | 163.33(2) | 163.69(2) | 163.83(9) |
| <i>M/Ti - O2-M/Ti</i> | 171.0(8) | 169.9(3) | 168.2(8) | 167.34(6) |

Los parámetros de celda unidad de la fase reducida se expanden con respecto a la muestra oxidada, como se esperaba del mayor tamaño del M^{2+} frente al M^{3+} (Tabla IV.3) y la reducción parcial del Ti^{4+} a Ti^{3+} , que únicamente se da para $M = Mn$. Las distancias de enlace de (M,Ti)-O1 a temperatura ambiente para las fases oxidadas $La_{0.5}Sr_{0.5}M_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ ($M = Mn$ y Fe) son comparables a los valores calculados esperados mediante la suma de radios iónicos, mostrando unos valores de 1.968(2) Å y 1.974(6), respectivamente; los valores calculados son 2.025 Å y 2.025 Å para Mn y Fe , respectivamente ($^{VI}Mn^{3+} = 0.645$ Å, $^{VI}Fe^{3+} = 0.645$ Å, $^{VI}Ti^{4+} = 0.605$ Å)^[24]. Es importante destacar que las distancias (M,Ti)-O para las muestras reducidas (Tabla IV.3) aumentan como consecuencia del aumento del tamaño iónico del M^{3+} al reducirse a M^{2+} (r.i. = Mn : 0.83 Å y Fe : 78 Å) y del Ti^{4+} al reducirse parcialmente a Ti^{3+} (r.i.: 0.67 Å). El Ti únicamente presenta un estado de valencia mixta para $M = Mn$. Este aspecto se discutirá en más detalle en el apartado siguiente, correspondiente al análisis térmico de los materiales.

La evolución térmica de la estructura cristalina también se evaluó para la fase oxidada y reducida de $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ por difracción de neutrones en polvo; los datos se recogieron *in situ* en un horno de resistencias de vanadio, estando la muestra contenida en un tubo de cuarzo abierto en un extremo a la atmósfera de aire. Los datos de difracción de neutrones muestran dos transiciones estructurales en el rango de temperatura bajo estudio (25-900 °C), el primero del grupo espacial ortorrómbico $Pbmm$ a temperatura ambiente a un grupo espacial tetragonal $I4/mcm$ (No. 140) entre 500 y 600 °C; la segunda transición de fase al grupo espacial cúbico $Pm-3m$ (No. 221) sucede entre 600 y 900 °C. Las Figuras IV.13 y IV.14 ilustran la buena relación entre los patrones observados y calculados de difracción de neutrones para las fases oxidadas y reducidas en las diferentes temperaturas para $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$. La Tabla IV.4 resume los resultados obtenidos de los refinamientos a las diferentes temperaturas para la fase oxidada y reducida $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$.

Como se esperaba, las celdas unidad de las fases oxidada y reducida $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ se expanden al aumentar la temperatura, dando lugar a una estructura menos distorsionada, terminando la evolución en el sistema cúbico $Pm-3m$. En este caso el contenido de oxígeno de la fase oxidada parece no evolucionar con la temperatura; la ocupación de los átomos de oxígeno permanece constante dentro de las

desviaciones standard (Tabla IV.3). Algo similar sucede para la fase reducida; el refinamiento de los factores de ocupación convergió en algunos casos a valores ligeramente superiores a la unidad, con lo que se fijaron a 1.00 (Tabla IV.4). Por otro lado, se observa un aumento de los factores de desplazamiento del oxígeno, siempre superiores a 3 Å desde 700 a 900 °C.

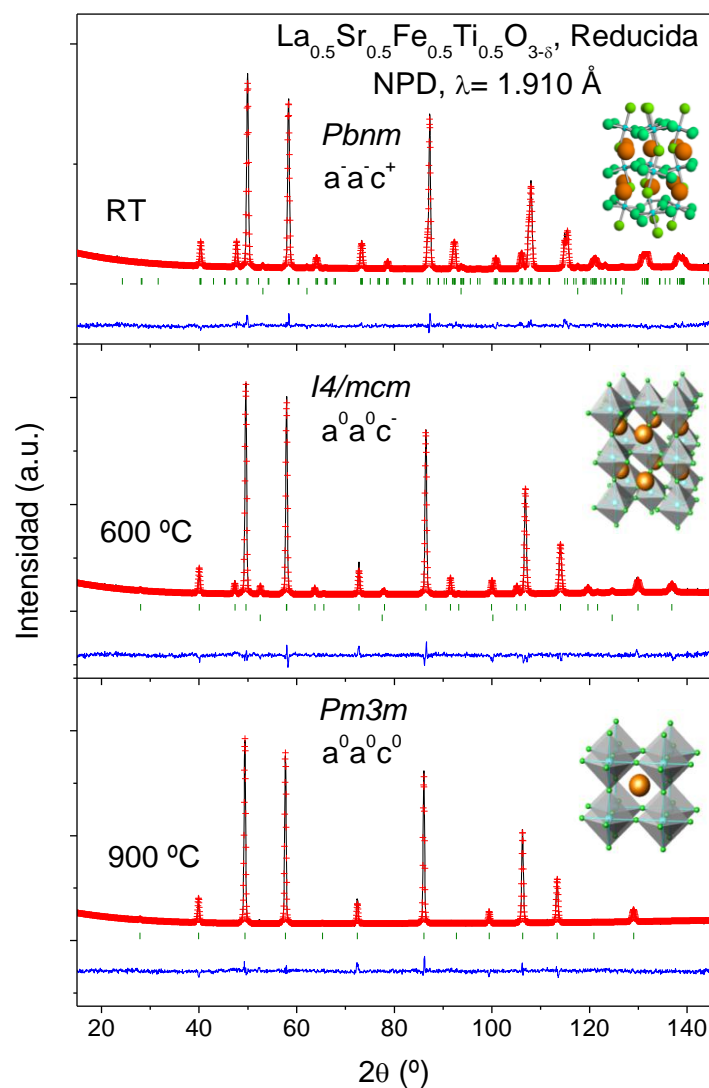


Figura IV.14. Refinamiento Rietveld para la fase oxidada de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ a partir de datos de DNP ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$) a $T = \text{RT}$, 600 y 900 °C. Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (primeras líneas verticales verdes) y del vanadio del portamuestras (segunda fila).

Tabla IV.4. Parámetros de red, parámetros estructurales y de desplazamiento, factores de discrepancia y distancias interatómicas de la fase oxidada de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ de DNP a 25, 500 y 900 °C.

| <i>NPD</i> | <i>Fase Oxidada</i> | | <i>Fase Reducida</i> | |
|--|---------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| <i>T</i> (°C) | <i>500</i> | <i>900</i> | <i>600</i> | <i>900</i> |
| <i>Grupo espacial</i> | <i>I4/mcm</i> | <i>Pm-3m</i> | <i>I4/mcm</i> | <i>Pm-3m</i> |
| <i>a</i> (Å) | 5.5697(6) | 3.9589(1) | 5.5697(5) | 3.9587(1) |
| <i>b</i> (Å) | = | = | = | = |
| <i>c</i> (Å) | 7.8749(2) | = | 7.8749(2) | = |
| <i>V</i> (Å ³) | 244.29(5) | 62.048(3) | 244.09(6) | 62.039(4) |
| <i>La/Sr</i> | (0, 1/2, 1/4) | (1/2, 1/2, 1/2) | (0, 1/2, 1/4) | (1/2, 1/2, 1/2) |
| <i>X</i> | | | | |
| <i>Y</i> | | | | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 1.63(2) | 2.229(2) | 1.45(2) | 2.215(1) |
| <i>f_{occ}</i> | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 |
| <i>M/Ti</i> | (0,0,0) | (0,0,0) | (0,0,0) | (0,0,0) |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 1.95(2) | 2.034(5) | 1.87(2) | 2.154(3) |
| <i>M/Ti f_{occ}</i> | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 | 0.50/0.50 |
| <i>O1</i> | (0,0,1/4) | (1/2,0,0) | (0,0,1/4) | (1/2,0,0) |
| <i>X</i> | | | | |
| <i>Y</i> | | | | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 3.62(3) | 3.54(1) | 3.35(3) | 3.52(1) |
| <i>f_{occ}</i> | 1.00 | 0.994(2) | 1.00 | 1.00 |
| <i>O2</i> | (x,x+1/2,0) | | (x,x+1/2,0) | |
| <i>x</i> | 0.2232(3) | | 0.2231(4) | |
| <i>y</i> | 0.7232(3) | | 0.7234(2) | |
| <i>z</i> | 0 | | 0 | |
| <i>B_{iso}</i> (Å ²) | 1.73(1) | | 1.89(3) | |
| <i>f_{occ}</i> | 1.00 | | 1.00 | |
| <i>Factores de discrepancia</i> | | | | |
| χ^2 | 1.69 | 3.20 | 2.29 | 2.94 |
| <i>R_p</i> (%) | 3.55 | 3.33 | 3.42 | 5.27 |
| <i>R_{wp}</i> (%) | 4.70 | 4.30 | 4.21 | 6.58 |
| <i>R_{exp}</i> (%) | 3.62 | 3.38 | 3.87 | 5.86 |
| <i>R_B</i> (%) | 4.01 | 4.09 | 4.56 | 4.53 |
| <i>Distancias</i> (Å) | | | | |
| <La/Sr-O1> | 2.7848(3) | 2.7993(6) | 2.7887(4) | 2.7993(6) |
| M/Ti - O1 (x2) | 1.9687(4) | 1.9794(6) | 1.9718(5) | 1.9794(6) |
| <M/Ti - O2> | 1.9785(2) | | 1.978(4) | |
| <i>Ángulos</i> | | | | |
| M/Ti - O1 - M/Ti | 180.00(4) | | 180.00(6) | |
| M/Ti - O2 - M/Ti | 167.76(7) | | 169.71(16) | |

IV.3.4. Análisis térmico.

La evolución térmica de las muestras se estudió bajo ambas atmósferas, oxidada y reducida. El calentamiento de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}$ y Fe) en un flujo de $5\%\text{H}_2/95\%\text{N}_2$ conduce a la reducción topotáctica de la perovskita para dar $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ con la misma estructura cristalina como se evidencia mediante difracción de neutrones (Figuras IV.12, IV.13 y IV.14). La cantidad de oxígeno eliminado, tomando la diferencia de pesos antes y después del escalón (Figura IV.15), corresponde a 0.34 y 0.27 átomos de oxígeno en el rango de temperaturas de 550-700 °C, para Mn y Fe, respectivamente, lo que corresponde a las estequiometrias $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2.66}$ y $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{2.73}$, en buen acuerdo con los valores determinados a partir de los datos de difracción de neutrones (Tabla IV.3). El análisis térmico confirma, por tanto, la existencia de una valencia mixta $\text{M}^{2+}/\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ en la fase reducida, si se supone que los átomos M ($\text{M} = \text{Mn}$ y Fe) no se reducen más allá del estado divalente M^{2+} . Un tratamiento térmico de la fase reducida resultante en una atmósfera oxidante de oxígeno restaura la fase estequiométrica de oxígeno, lo que confirma la adecuada reversibilidad del ciclado en atmósfera oxidante-reductora.

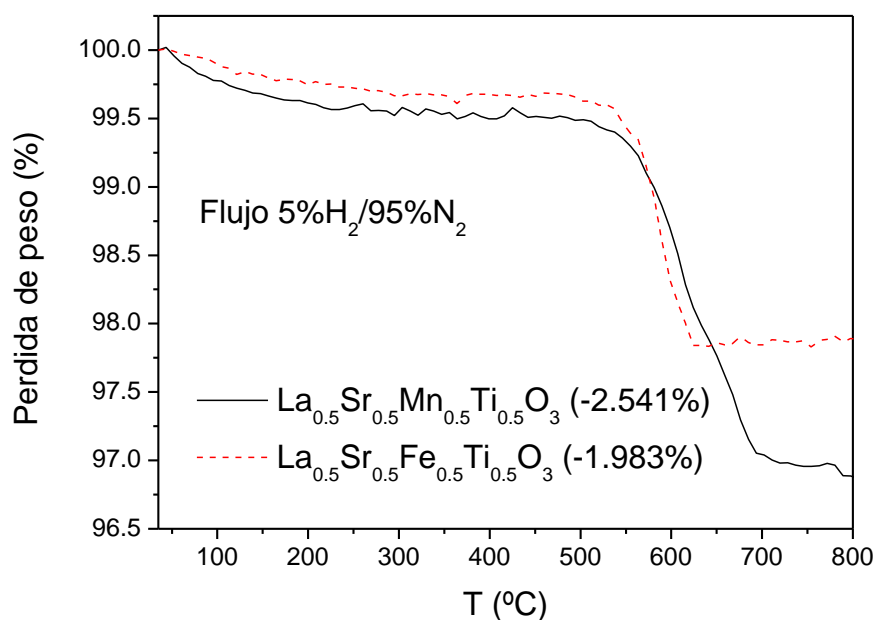


Figura IV.15. Análisis térmico en flujo de $5\%\text{H}_2/95\%\text{N}_2$ (curvas termogravimétricas) de la perovskitas oxidadas $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}$ y Fe), mostrando una pérdida de oxígeno para dar lugar a la fase reducida.

IV.3.5. Medidas de expansión térmica.

Con el fin de determinar la compatibilidad mecánica de nuestro material con los otros componentes de la celda, se llevaron a cabo medidas de la expansión térmica de las cerámicas densificadas en diferentes atmósferas. La expansión térmica de ambas fases perovskita, oxidada y reducida, se midió en pastillas sinterizadas. Para ello, las pastillas comprimidas primeramente se calientan en aire a 900 °C durante 12 h; las muestras reducidas se calentaron adicionalmente en un flujo de 5% H_2 a 800 °C durante 4 h. La Figura IV.16 no muestra cambios abruptos en la expansión térmica de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (M= Mn y Fe) en todo el rango de temperaturas medidas. Los coeficientes de expansión térmica en aire entre 100 y 900 °C son 11.43×10^{-6} y $12.13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para las fases oxidadas de Mn y Fe, respectivamente; el valor obtenido a partir de los datos de difracción de neutrones para M= Fe es $9.40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. La expansión térmica de las fases reducidas muestran unos valores de 10.49×10^{-6} y $11.52 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ cuando se calienta la muestra en 5% H_2 /95% N_2 , que es muy similar al valor obtenido para las perovskitas oxidadas. Los valores determinados de CET para todas las muestras coinciden con los de los otros componentes de una celda SOFC.

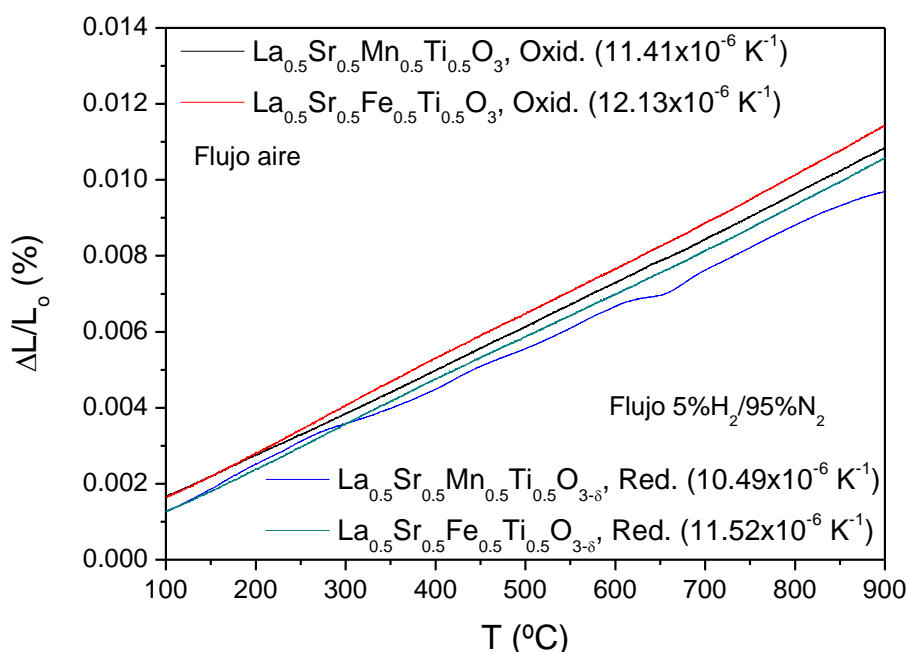


Figura IV.16. Expansión térmica determinada por dilatometría para las fases oxidada y reducida de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (M= Mn y Fe)

IV.3.6. Medidas de conductividad eléctrica.

La Figura IV.17 muestra la variación térmica de la conductividad eléctrica de la perovskita oxidada $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, medida en barras sinterizadas durante 12 h a 900 °C en aire por el método de las 4 puntas en corriente continua. La fase oxidada presenta un comportamiento tipo semiconductor en todo el rango de temperaturas. El valor máximo obtenido de la conductividad es de 17 Scm^{-1} a 900 °C para $M = \text{Mn}$; a la temperatura de trabajo de las SOFC, entre 700 y 850 °C, los valores también son altos y oscilan entre 10 a 15 Scm^{-1} para $M = \text{Mn}$. Para la muestra $M = \text{Fe}$ los valores de conductividad son muy bajos, cercanos a cero. Esto se debe a que el Fe presenta un estado de oxidación únicamente divalente, en cambio el Mn tiene una mayor facilidad para oxidarse ($\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3+\delta}$) exhibiendo una valencia mixta $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, con una configuración de alto espín ($e_g^5 t_{2g}^1$).

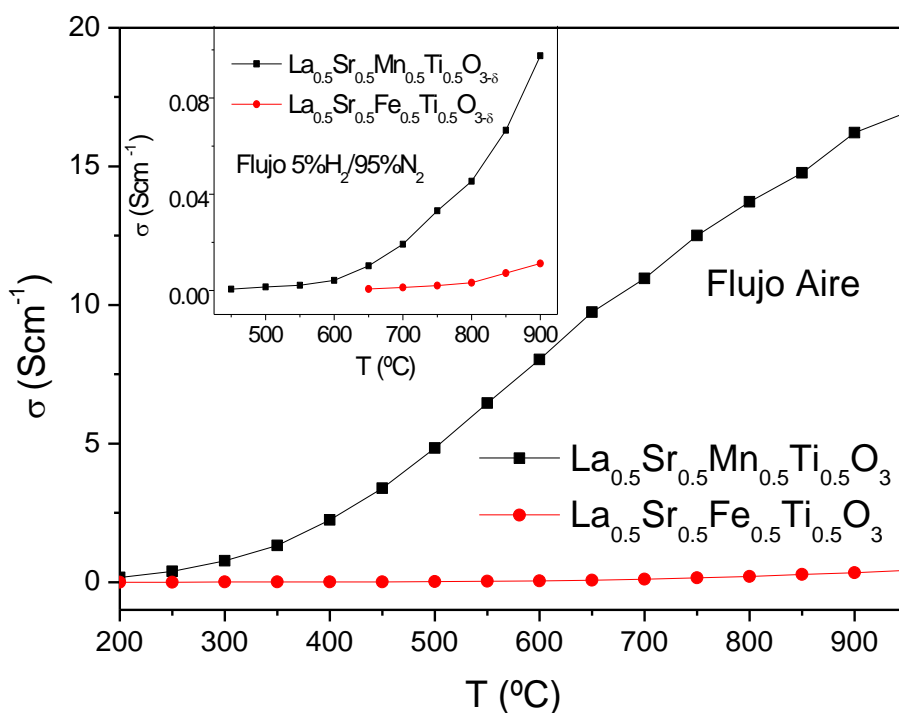


Figura IV.17. Conductividad eléctrica como función de la temperatura para la fase oxidada $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Mn}$ y Fe) en aire. El recuadro ilustra la conductividad eléctrica de las fases reducidas en $5\% \text{H}_2/95\% \text{N}_2$.

El recuadro de la Figura IV.17 ilustra la conductividad de las perovskitas reducidas $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ y Fe), medidas en un flujo de $5\%\text{H}_2/95\%\text{N}_2$. Las fases reducidas revelan, como las oxidadas, un comportamiento semiconductor, pero con valores de conductividad mucho más bajos, presentando un valor máximo de 0.12 Scm^{-1} a 900°C para $\text{M} = \text{Mn}$; los valores para $\text{M} = \text{Fe}$ son inferiores, prácticamente cero. La perovskita reducida de $\text{M} = \text{Mn}$, que contiene una valencia mixta de cationes $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, presenta una mayor conductividad eléctrica que el compuesto de Fe (el Ti presenta un estado de valencia $4+$) que se explica mediante el hopping electrónico entre cationes adyacentes Ti^{3+} y Ti^{4+} (que sucede gracias al desorden catiónico total en la posición B); en una muestra ordenada la presencia de iones M^{2+} debería obstaculizar los caminos de conducción $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$ a larga distancia.

IV.3.7. Conclusiones.

En el presente trabajo se han conseguido sintetizar las perovskitas oxidadas $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}$ y Fe), que presentan una estructura ortorrómbica en el grupo espacial $Pbnm$ a temperatura ambiente. La reducción topotáctica de estas perovskitas a temperaturas moderadas cercanas a 600°C en atmósfera de $5\%\text{H}_2/95\%\text{N}_2$, conduce a la formación de sendas fases deficientes en oxígeno, donde el M^{3+} se reduce totalmente a M^{2+} , como lo demuestran tanto la difracción de neutrones como el análisis termogravimétrico; el análisis térmico revela la pérdida de oxígenos entre 550 y 700°C . Para la muestra con $\text{M} = \text{Mn}$ se observa la incorporación de un mayor número de vacantes de oxígeno, lo que implica la existencia de valencia mixta del $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ si se sume que el Mn no se reduce más allá del estado divalente. Para el Fe , sin embargo, la reducción se limita, exactamente, al paso de Fe^{3+} a Fe^{2+} ; no se entiende bien la diferencia observada con respecto a $\text{M} = \text{Mn}$.

Para las perovskitas oxidada y reducida con $\text{M} = \text{Fe}$ se observaron dos transiciones de fase al calentar la muestra en el intervalo de 25 a 900°C ; la primera del grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$ a temperatura ambiente al grupo espacial tetragonal $I4/mcm$ (No. 140) entre 500 y 600°C y la segunda transición de fase al grupo espacial cúbico $Pm-3m$ (No. 221) entre 600 y 900°C . El proceso de oxidación-reducción es totalmente reversible y no se espera que conduzca a problemas de roturas si se usa como electrodo reversible durante los ciclos térmicos. La caracterización eléctrica evidencia un

comportamiento tipo semiconductor de todas las fases, presentando valores totalmente diferentes para $M = \text{Mn}$ y Fe ; esto se debe a la presencia de la valencia mixta del $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ en la fase oxidada debido a la facilidad que tiene para presentar un estado de oxidación mixto, como ocurre en otras perovskitas de manganeso. En cambio el compuesto en el Fe , la oxidación no es tan factible por lo que la valencia del Fe será únicamente $2+$. Los coeficientes de expansión térmica muestran valores próximos a los que normalmente presentan los componentes de una SOFC. Todas estas características hacen a las perovskitas con composición $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Mn}$ y Fe) podrían ser consideradas como candidatos para electrodos simétricos en SOFCs de temperatura intermedia.

IV.4. Perovskita de $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$

IV.4.1. Motivación

Durante los últimos años, los óxidos de tipo “doble perovskita” con diferentes composiciones de cationes han recibido una enorme atención debido a la gran variedad de propiedades atractivas que presentan. La estructura de estos óxidos de fórmula $\text{A}_2\text{B}^+\text{B}^{2+}\text{O}_{6-\delta}$ deriva de la perovskita simple ABO_3 , donde la posición del catión B está ocupada alternativamente por dos cationes diferentes, B^+ y B^{2+} . En el campo de la conversión de energía, algunas perovskitas dobles han demostrado tener propiedades de transporte interesantes^[39], mostrando un comportamiento MIEC^[40,41]; por tanto, pueden ser utilizados en numerosas aplicaciones tecnológicas como electrodos para pilas SOFC, membranas permeables de gases, electrólisis del agua y reacciones electrocatalíticas^[42-44].

En la búsqueda de nuevos materiales de electrodo reversibles para SOFC, estables ya sea en condiciones oxidantes como reductoras, se ha investigado recientemente el caso del $\text{La}_2\text{ZnTiO}_6$, que bajo condiciones reductoras presenta una fase $\text{La}_2\text{ZnTiO}_{6-\delta}$ estable^[7]. Un estudio en el sistema La-Mn-Zn-O ^[45] demostró que el dopaje con Zn^{2+} en la perovskita LaMnO_3 lleva a un estado de valencia mixto $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ que afecta a las propiedades electrónicas del compuesto original^[46-48]. Las estructuras cristalinas de estos compuestos $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ se definieron en el grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$,

donde los cationes Mn y Zn están distribuidos al azar en los sitios octaédricos de la estructura perovskita, como se deduce por el análisis Rietveld realizado a partir de datos de difracción de rayos x. Una transición de un comportamiento paramagnético a ferromagnético, muy típico en las llamadas manganitas, muestra la dependencia de la temperatura tanto en la concentración de dopaje con Zn como en la deficiencia o exceso de oxígeno^[45].

En este apartado se va a analizar la reducibilidad de la doble perovskita $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ y la evolución de la estructura cristalina de la fase oxidada a una nueva fase reducida. El análisis de los datos mediante difracción de neutrones en polvo de ambas muestras, oxidada y reducida, sugiere la presencia de una valencia mixta $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{4+}$ en la fase reducida, dato que se confirmó mediante las medidas magnéticas y los neutrones a baja temperatura. La caracterización se completó con las medidas de expansión térmica, conductividad eléctrica y con un estudio mediante análisis térmico bajo atmósfera reductora. Con el fin de valorar su potencial uso como material de electrodo para SOFC, ambas fases oxidada y reducida se evaluaron en monoceldas a diferentes temperaturas.

IV.4.2. Síntesis de los materiales.

La perovskita $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ se preparó como un polvo policristalino a partir de precursores de citratos obtenidos por procedimientos de química suave. Cantidades estequiométricas de La_2O_3 (pre-calentado a 900 °C), ZnO y MnCO_3 se disolvieron en ácido cítrico y en unas gotas de ácido nítrico, con el fin de favorecer la disolución del La_2O_3 . La solución se evaporó lentamente, lo que dio lugar a la formación de una resina orgánica con una distribución homogénea de todos los cationes implicados.

Tras descomponer la resina como se indica en el Apartado II.2.1. (Capítulo II), un tratamiento final a 800 °C durante 2 horas al aire, dio lugar a la fase pura del espécimen oxidado. La perovskita reducida $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$ se preparó mediante un tratamiento de la fase oxidada bajo un flujo de 5% H_2 /95% N_2 (60 mLmin⁻¹) a 600 °C durante 4 h en navecillas de alúmina.

IV.4.3. Caracterización cristalográfica.

Las fases, tanto la preparada en aire (en lo sucesivo, oxidada) $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$, como la reducida $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$, se obtuvieron como polvos bien cristalizados. Mientras que el compuesto oxidado en aire es de color verde oscuro, la muestra reducida muestra un color negro que corresponde probablemente a la presencia de una valencia mixta $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Para la muestra oxidada los estados de oxidación nominales de los metales de transición son $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$. Los diagramas de difracción de rayos x de ambos óxidos se muestran en la Figura IV.18; los patrones son característicos de una estructura tipo perovskita, en las que no se detectó ningún tipo de impurezas.

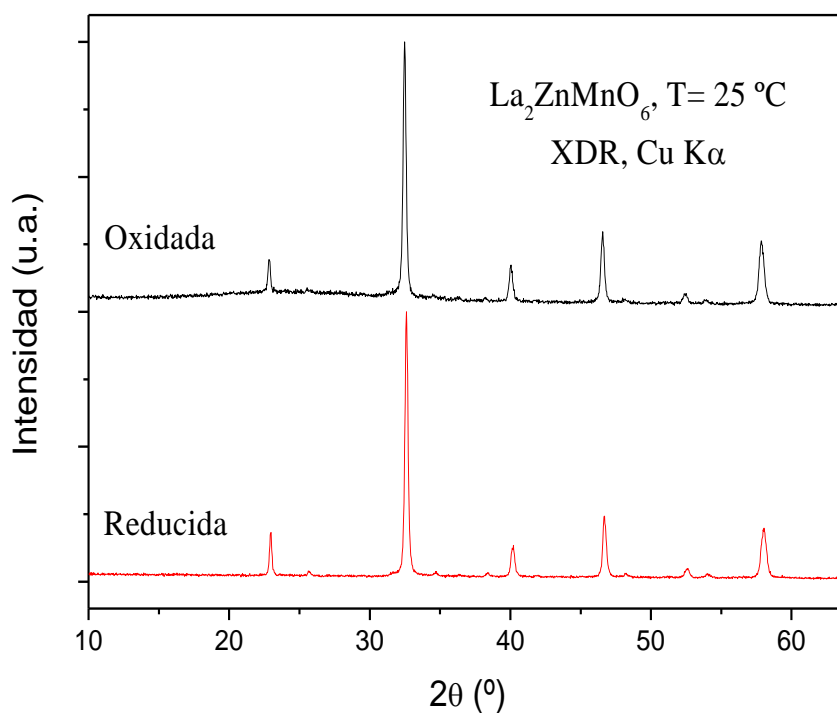


Figura IV.18. Patrones de difracción de rayos x recogidos con una radiación $\text{Cu K}\alpha$ de $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ característicos de fases puras de tipo perovskita.

IV.4.4. Análisis térmico

La evolución térmica de las muestras se estudió mediante análisis termogravimétrico. La Figura IV.19 muestra las curvas obtenidas mediante en un flujo reductor de

5% H_2 /95% N_2 en las que se parte del $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ estequiométrico en oxígeno; se ilustran tres curvas en diferentes condiciones:

i) Un tratamiento térmico hasta 850 °C muestra una primera pérdida de peso a partir de 400 °C observándose un “plateau” entre 550 y 650 °C que corresponde a la fase perovskita reducida; un posterior calentamiento condujo a la descomposición de la doble perovskita en los correspondientes óxidos (La_2O_3 , ZnO y MnO) como se comprobó por difracción de rayos x.

ii) Dos tratamientos isotermos a 500 y 650 °C, muestran la estabilidad de la fase reducida en diferentes condiciones, y permiten la estabilización de la fase reducida, como se confirmó mediante difracción de rayos x (Figura IV.20).

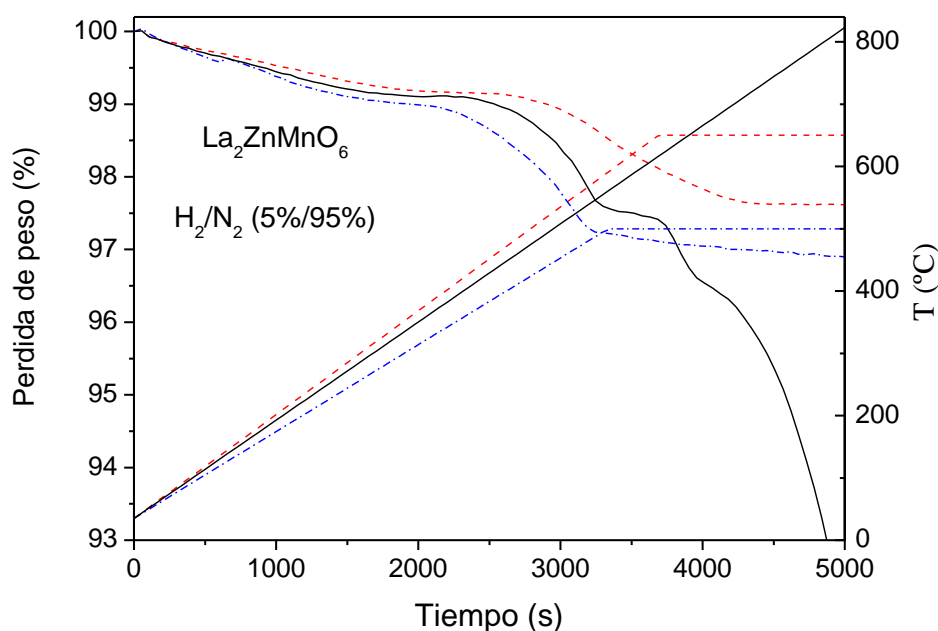


Figura IV.19. Análisis térmico en flujo de 5% H_2 /95% N_2 (curvas termogravimétricas) de la perovskita $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$, mostrando una reducción a la fase $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$.

Se observa una primera pérdida de peso correspondiente a 0.48(2) átomos de oxígeno que se produce en el intervalo de temperatura entre 400-500 °C (curva isoterma a 650 °C). La perovskita reducida resultante tiene, por lo tanto, una composición $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{5.52(2)}$. Suponiendo un estado divalente del Zn^{2+} , este contenido de oxígeno corresponde a un promedio de valencia de $\text{Mn}^{3.04+}$. El tratamiento térmico en aire de la

fase reducida restaura la fase doble perovskita estequiométrica en oxígenos, lo que confirma la reversibilidad requerida en los ciclos de oxidación-reducción.

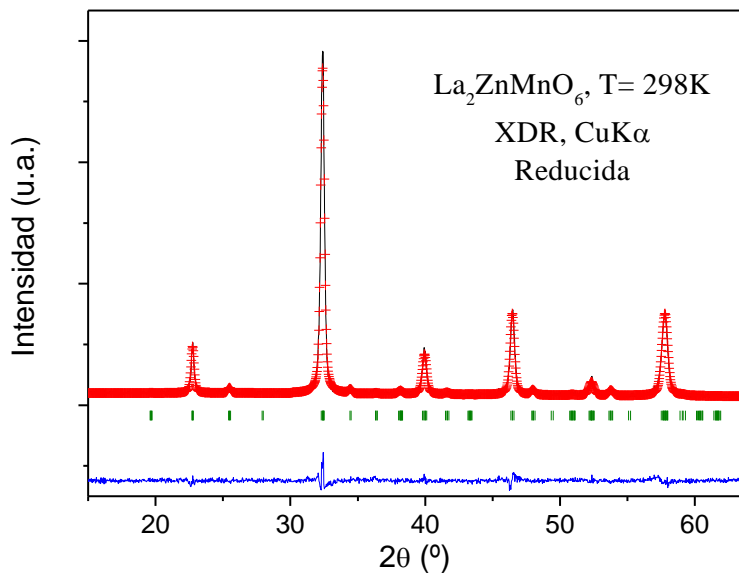


Figura IV.20. Refinamiento Rietveld de la estructura del producto de reducción de la fase $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$, a partir de datos de difracción de rayos x. la estructura, definida en el g.e. $P2_1/n$.

IV.4.5. Caracterización estructural.

El estudio mediante difracción de neutrones en polvo a temperatura ambiente permitió investigar los detalles estructurales en relación con la distribución de Zn/Mn y el contenido de oxígeno en estos materiales. En ambas fases, oxidada y reducida, las reflexiones de Bragg se indexan en una celda unidad monoclinica; ambas estructuras cristalinas fueron refinadas en el grupo espacial $P2_1/n$ (No. 14), con unos parámetros de celda unidad relacionados con a_0 (perovskita ideal cúbica, $a_0 \sim 3.9$) como $a \sim b \sim \sqrt{2}a_0$, $c \sim 2a_0$. Los átomos La, O1, O2 y O3 se encuentran en las posiciones $4e$ (x, y, z), los átomos de Zn (con cantidades menores de Mn) en $2d$ ($\frac{1}{2}, 0, 0$) y los átomos de Mn (con cantidades menores de Zn) en las posiciones $2c$ ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$).

Los refinamientos Rietveld muestran la existencia de un cierto nivel de desorden “antisite” entre los cationes Zn y Mn en ambas muestras, como se muestra en la Tabla IV.5; los neutrones son especialmente sensibles a la naturaleza de estos átomos debido al gran contraste (positivo para el Zn y negativo para el Mn) que presentan sus

longitudes de scattering. Los factores de ocupación del Zn/Mn para cada posición se construyeron a la unidad. La muestra tratada en el aire presenta un desorden “antisite” del Zn/Mn del 15%, lo que significa que un 15% de los átomos de Mn ocupan las posiciones 2c del Zn y viceversa, mientras la fase reducida presenta un desorden “antisite” entre Zn/Mn del 14%. Es evidente que la temperatura moderada de síntesis de la fase reducida (mediante eliminación topotáctica de algunos átomos de oxígeno) no permite que los cationes difundan a través de la muestra.

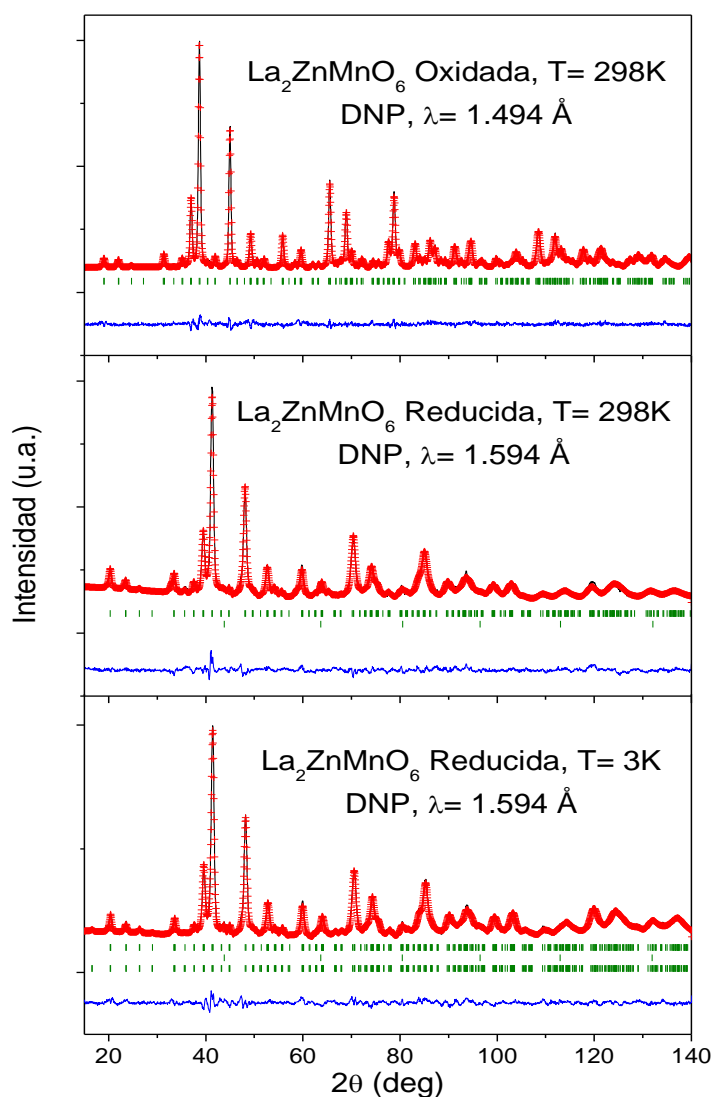


Figura IV.21. Refinamiento Rietveld de la fase oxidada (a) y reducida (b, c) del $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ a partir de los datos de DNP a $T=298$ y 3 K . Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul); además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (primeras líneas verticales verdes) y de vanadio (segunda serie de líneas). El diagrama a 3 K también incluye la estructura magnética (tercera serie de líneas)

Tabla IV.5. Parámetros de red, parámetros atómicos y de desplazamiento, y factores de discrepancia después del refinamiento de la estructura cristalina de $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$ (oxidada y reducida) en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, a partir de datos de DNP a 298 y 3 K.

| $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ | Oxidada (RT) | Reducida (RT) | Reducida (3K) |
|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------|
| a (Å) | 5.5407(2) | 5.5487(2) | 5.5436(2) |
| b (Å) | 5.5120(1) | 5.5281(1) | 5.5108(3) |
| c (Å) | 7.8009(2) | 7.8074(3) | 7.7941(4) |
| β (°) | 89.929(6) | 89.87(6) | 89.84(2) |
| V (Å ³) | 238.22(1) | 239.51(3) | 238.11(5) |
| La 4e (x,y,z) | | | |
| x | 0.9961(6) | 0.9987(2) | 0.9950(3) |
| y | 0.0242(3) | 0.0231(5) | 0.0221(2) |
| z | 0.2510(1) | 0.2550(8) | 0.2440(5) |
| B_{iso} (Å ²) | 0.44(2) | 0.819(9) | 0.819 |
| f_{occ} | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Zn/Mn 2d (1/2,0,0) | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 0.746(1) | 0.814(2) | 0.814 |
| $\text{Zn/Mn } f_{\text{occ}}$ | 0.424(2) / 0.076(2) | 0.427(1) / 0.073(1) | 0.427 / 0.073 |
| Mn/Zn 2c (1/2,0,1/2) | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 0.300 | 0.300 | 0.300 |
| $\text{Mn/Zn } f_{\text{occ}}$ | 0.424(2) / 0.076(2) | 0.427(1) / 0.073(1) | 0.427 / 0.073 |
| O1 4e (x,y,z) | | | |
| x | 0.0702(7) | 0.0908(2) | 0.0818(5) |
| y | 0.4896(6) | 0.4881(1) | 0.4859(6) |
| z | 0.2401(1) | 0.2364(7) | 0.2340(4) |
| B_{iso} (Å ²) | 0.89(8) | 0.021(2) | 0.021 |
| f_{occ} | 0.998(1) | 0.850(1) | 0.850 |
| O2 4e (x,y,z) | | | |
| x | 0.7349(1) | 0.7475(2) | 0.7476(4) |
| y | 0.2783(7) | 0.2656(3) | 0.2693(6) |
| z | 0.0386(1) | 0.0272(5) | 0.0410(2) |
| B_{iso} (Å ²) | 0.751(14) | 3.596(5) | 3.596 |
| f_{occ} | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| O3 4e (x,y,z) | | | |
| x | 0.2101(1) | 0.2021(4) | 0.2108(2) |
| y | 0.2252(1) | 0.2199(1) | 0.2147(1) |
| z | 0.9645(1) | 0.983(2) | 0.9735(4) |
| B_{iso} (Å ²) | 0.592(11) | 0.041(2) | 0.041 |
| f_{occ} | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Factores de discrepancia | | | |
| χ^2 | 2.15 | 3.00 | 6.81 |
| R_p (%) | 3.11 | 2.50 | 3.83 |
| R_{wp} (%) | 3.95 | 3.20 | 3.45 |
| R_{exp} (%) | 2.72 | 1.86 | 4.65 |
| R_I (%) | 5.26 | 3.74 | 8.66 |

El refinamiento de los factores de ocupación de los átomos de oxígeno para la fase oxidada condujo a una estequiometría completa dentro de las desviaciones estándar, mientras que la fase reducida presenta vacantes de oxígeno que están en total acuerdo con la presencia de Mn^{3+} . Las vacantes se concentran en las posiciones O1 (átomos axiales de oxígeno); O2 y O3 muestran ocupaciones ligeramente superiores a 1 por lo que fueron fijadas a la unidad. La composición refinada para la muestra oxidada es $\text{La}_2[\text{Zn}_{0.848(2)}\text{Mn}_{0.152(2)}]_{2c}[\text{Mn}_{0.848(2)}\text{Zn}_{0.152(2)}]_{2d}\text{O}_6$, mientras que la muestra reducida tiene una estequiometría $\text{La}_2[\text{Zn}_{0.854(1)}\text{Mn}_{0.146(1)}]_{2c}[\text{Mn}_{0.854(1)}\text{Zn}_{0.146(1)}]_{2d}\text{O}_{5.70(1)}$. En este caso, la deficiencia de oxígeno es menor que la determinada a partir del análisis termogravimétrico lo que podría deberse a que la muestra se haya reoxidado parcialmente antes de realizar las medidas de neutrones.

La Figura IV.21 ilustra el buen acuerdo entre los patrones de neutrones observados y calculados para ambas muestras de $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$ a temperatura ambiente, así como el diagrama de neutrones a 3 K para la fase reducida, que se define también en el grupo espacial $P2_1/n$. La Tabla IV.5 resume los parámetros de celda unidad, los parámetros atómicos y de desplazamiento, y los factores de discrepancia después de los refinamientos Rietveld de ambas muestras. Los parámetros de la celda unidad de la fase reducida se expanden ligeramente con respecto a la muestra oxidada, como se esperaba debido al mayor tamaño del Mn^{3+} frente al Mn^{4+} .

Un refinamiento alternativo de la estructura cristalina de la muestra oxidada y reducida se llevó a cabo en el grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$; en este modelo los iones Zn y Mn están distribuidos al azar en la misma posición B de la perovskita. Sin embargo, los resultados del refinamiento en el $Pbnm$ son claramente peores; el factor de discrepancia R_{Bragg} se eleva a 14% y los factores de desplazamiento B_{iso} para Zn y Mn son irrealísticamente altos (alrededor de 5 \AA^2) por lo que este modelo fue desechado. Estos datos se encuentran en disconformidad con los resultados obtenidos por Álvarez [46], que describió una simetría ortorrómbica $Pbnm$ para la solución sólida de $\text{La}(\text{Zn},\text{Mn})\text{O}_3$ a partir de los datos de difracción de rayos x; una vez más el presente estudio mediante DNP fue esencial para dar a conocer la verdadera simetría y grupo espacial.

La Figura IV.22 ilustra la estructura cristalina de la perovskita reducida $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$, en la que las vacantes en las posiciones de los oxígenos apicales se indican mediante cuadrados; la reducción del Mn^{4+} , que muestra una simetría esférica, a Mn^{3+} que es un

ion Jahn-Teller, puede ser responsable de la localización de las vacantes de oxígeno en los vértices de los octaedros (oxígenos apicales) en lugar de en los ecuatoriales, que conforman, distribuidas al azar, las configuraciones piramidal o plano-cuadrada para el Mn^{3+} .

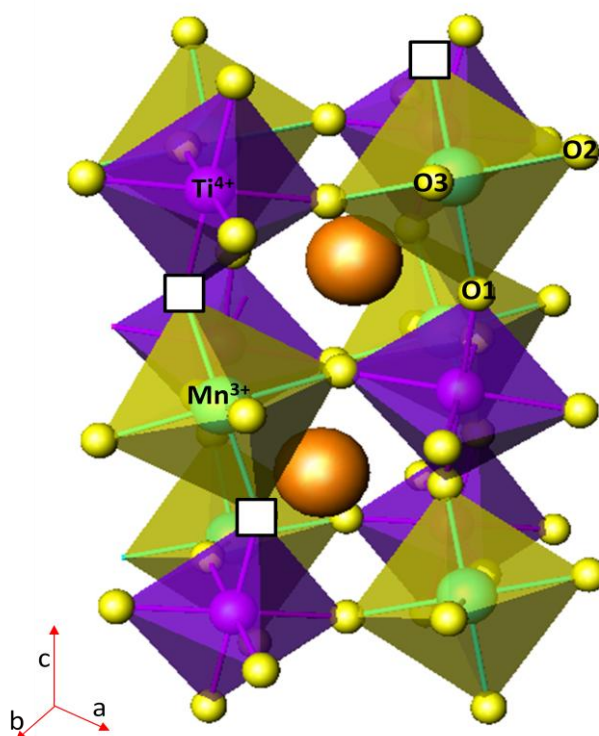


Figura IV.22. Dibujo de la estructura cristalina monoclinica de $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$, destacando la presencia de vacantes de oxígeno en las posiciones apicales de los octaedros.

La Tabla IV.6 contiene las distancias de enlace y los ángulos seleccionados para las distintas fases en estudio. Para la muestra preparada en aire se puede percibir como los octaedros de ZnO_6 (posiciones $2d$) son considerablemente mayores que los octaedros de MnO_6 (posiciones $2c$), lo que está relacionado con la diferencia de radios iónicos de los cationes ($^{\text{VI}}\text{Zn}^{2+}$: 0.74 \AA ; $^{\text{VI}}\text{Mn}^{4+}$: 0.530 \AA)^[24]. Los valores medios de las distancias de enlace de $\langle \text{Zn-O} \rangle$ y $\langle \text{Mn-O} \rangle$ a temperatura ambiente se ajustan razonablemente bien con los valores esperados, que se calculan mediante la suma de los radios iónicos teniendo en cuenta el “antisite” observado; para la muestra oxidada las distancias de enlace son $\langle \text{Zn-O} \rangle$: $2.048(4) \text{ \AA}$ (valor calculado: 2.108 \AA); $\langle \text{Mn-O} \rangle$: $1.928(4) \text{ \AA}$ (valor calculado: 1.961 \AA). Es interesante comparar las distancias (Zn,Mn-O) de la muestra oxidada y reducida; se observa como los valores promedio de las distancias de enlace

para $\langle \text{Zn}, \text{Mn}-\text{O} \rangle_{2d}$ y $\langle \text{Mn}, \text{Zn}-\text{O} \rangle_{2d}$ aumentan a medida que se reduce la muestra. Esto es una consecuencia del aumento del tamaño iónico del Mn^{4+} (r.i.: 0.530 Å) a Mn^{3+} (r.i.: 0.645 Å); las longitudes de enlace B-O se expanden en ambas posiciones, debido al desorden “antisite” (14%) también observado en la fase reducida.

Tabla IV.6. Distancias interatómicas (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados de la estructura cristalina de las perovskitas $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$.

| $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ | Oxidada (RT) | Reducida (RT) | Reducida (3K) |
|-----------------------------|--------------|---------------|---------------|
| <i>Distancias (Å)</i> | | | |
| <i>Zn - O1 (x2)</i> | 2.061(8) | 2.110(2) | 2.123(2) |
| <i>Zn - O2 (x2)</i> | 2.034(8) | 2.018(3) | 2.048(3) |
| <i>Zn - O3 (x2)</i> | 2.049(6) | 2.048(2) | 2.001(1) |
| <i>< Zn - O ></i> | 2.048 | 2.059 | 2.057 |
| <i>Mn - O1 (x2)</i> | 1.922(8) | 1.925(1) | 1.912(4) |
| <i>Mn - O2 (x2)</i> | 1.935(8) | 1.930(2) | 1.934(5) |
| <i>Mn - O3 (x2)</i> | 1.930(6) | 1.946(1) | 1.942(7) |
| <i>< Mn - O ></i> | 1.928 | 1.934 | 1.929 |
| <i>Ángulos (°)</i> | | | |
| <i>(Zn) - (O1) - (Mn)</i> | 157.16(4) | 158.07(8) | 156.87(8) |
| <i>(Zn) - (O2) - (Mn)</i> | 159.93(3) | 160.36(9) | 160.72(5) |
| <i>(Zn) - (O3) - (Mn)</i> | 158.26(3) | 159.29(7) | 159.22(4) |

IV.4.6. Propiedades magnéticas.

Las curvas de susceptibilidad magnética frente a temperatura de la perovskita $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ oxidada y reducida se muestran en la Figura IV.23. Para la fase reducida la curva de susceptibilidad con enfriamiento con campo (“field cooling”, FC) muestra un aumento brusco a temperaturas entre 100 y 125 K, lo que sugiere la aparición de un ordenamiento magnético. Ambas curvas, la ZFC y FC, que se superponen a altas temperaturas, divergen bruscamente por debajo de $T_N \sim 80$ K, indicando la presencia de irreversibilidades magnéticas, y un ordenamiento parcial a larga distancia de los espines del Mn. En la muestra reducida la curva de susceptibilidad recíproca sigue la ley de Curie-Weiss por encima de 200 K, dando un resultado positivo de la

temperatura Weiss con $\theta_W = 93$ K y con un momento magnético efectivo de $4.34 \mu_B$, más pequeño que los esperados para Mn^{3+} ($S = 2$, $\mu_{eff} = 4.90 \mu_B$) y Mn^{4+} ($S = 3/2$, $\mu_{eff} = 3.87 \mu_B$). Para la muestra oxidada se obtuvo una $\theta_W = 5$ K y un momento efectivo de $3.07 \mu_B$.

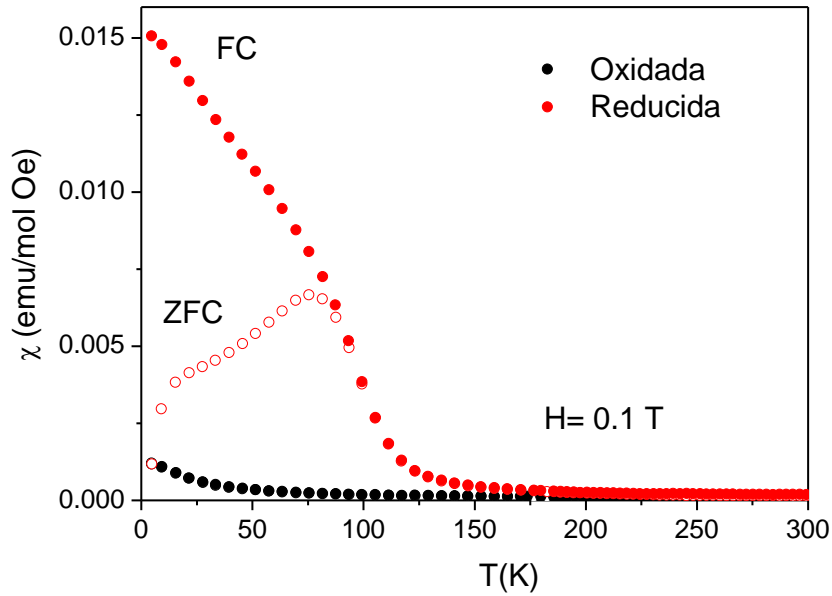


Figura IV.23. Evolución térmica de la susceptibilidad *dc* FC y ZFC a $H = 0.1$ T para la fase oxidada y reducida de $La_2ZnMnO_{6-\delta}$.

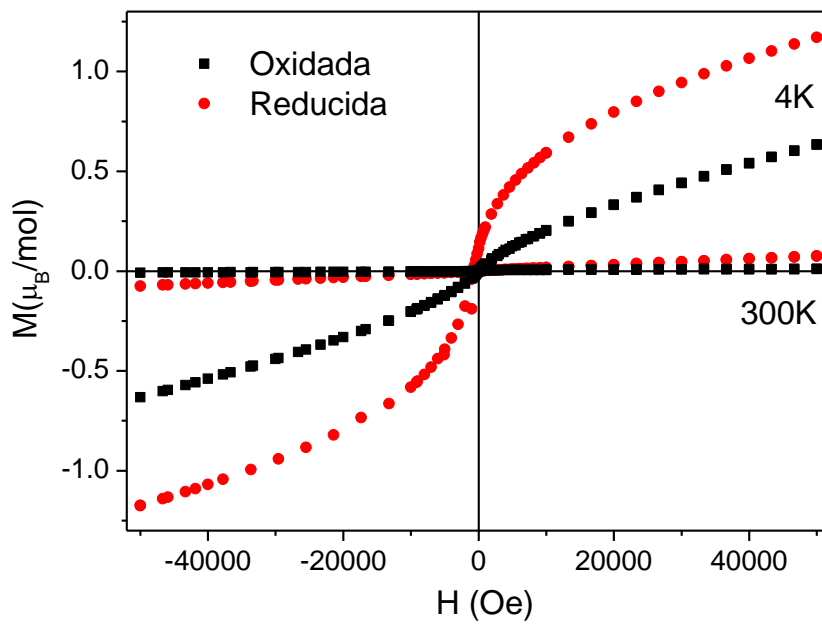


Figura IV.24. Curvas isotermas de magnetización frente a campo a $T = 4$ and 300 K para la fase oxidada y reducida.

Las curvas isotermas de magnetización medidas a 4 y 300 K se muestran en la Figura IV.24. La muestra oxidada presenta un comportamiento lineal en la curva de magnetización (M) frente al campo (H) característica de un sistema antiferromagnético. En el caso de la perovskita reducida $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$ se observa un pequeño ciclo de histéresis, lo que indica la presencia de interacciones ferromagnéticas débiles (como se sugiere por la temperatura positiva de Weiss) combinadas con interacciones antiferromagnéticas predominantes, responsables del aumento regular de la magnetización con el campo externo. La magnetización alcanza un valor cercano a $1 \mu\text{B}$ cuando se aplican campos magnéticos altos. Este comportamiento es reminiscente del observado en la perovskita inicial de $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, mostrando una valencia mixta $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ y un mecanismo de doble intercambio, que también fue descrito en la solución sólida $\text{LaMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ^[45].

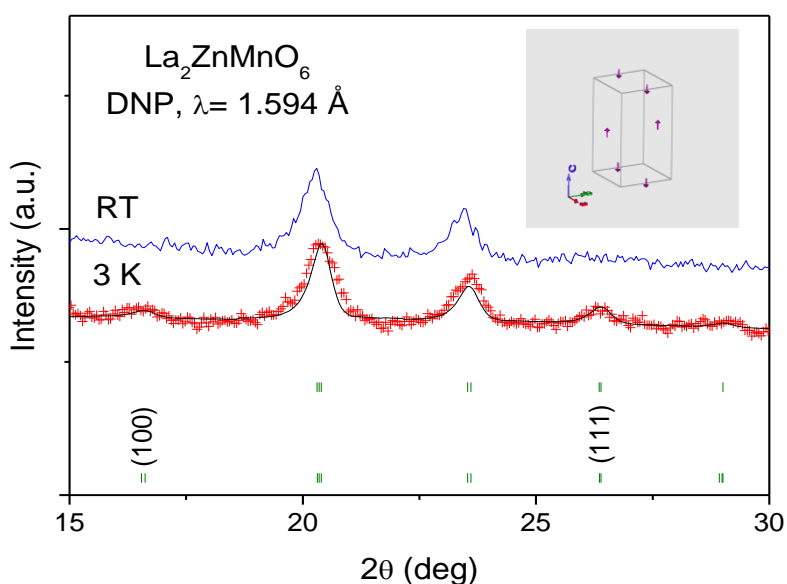


Figura IV.25. Refinamiento Rietveld de la estructura cristalina y magnética a 3 K de la fase reducida $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$ en comparación con los patrones de DNP a temperatura ambiente donde las reflexiones magnéticas están ausentes. El recuadro esquematiza la disposición antiferromagnética de los momentos Mn en las posiciones $2c$ y $2d$.

La estructura magnética se ha determinado a partir de los datos obtenidos en DNP a 3 K para la muestra reducida. A dicha temperatura se observa una contribución magnética débil en el pico (100) (prohibida por la simetría del grupo espacial) que desaparece completamente a temperaturas más altas, y también la reflexión de bajo ángulo (111) que aumenta en intensidad (Figura IV.25). Como el tamaño de la celda

unidad magnética y la cristalográfica coincidan, el vector de propagación es $k=0$. Se intentó ajustar una estructura ferromagnética con momentos magnéticos paralelos en los sitios del Mn con un resultado negativo. Sin embargo, un acoplamiento antiferromagnético entre los Mn de las posiciones 2c y 2d (promovida por el desorden “antisite”) proporcionó un excelente ajuste del perfil completo, incluyendo las reflexiones magnéticas, como se muestra en la Figura IV.25. El momento magnético ordenado en la posición del Mn es $0.789 \mu_B$ a 3 K; una vista esquemática de la estructura magnética se muestra en el recuadro de la Figura IV.25. Es evidente que sólo una fracción de los momentos del Mn se ordenan a largo alcance, como lo sugiere la dramática divergencia de las susceptibilidades ZFC y FC (Figura IV.24)

IV.4.7. Medidas de la expansión térmica.

Con el fin de determinar la compatibilidad mecánica de estos nuevos materiales con los otros componentes de una SOFC, se llevaron a cabo medidas de expansión térmica de las cerámicas densificadas en diferentes atmósferas. La densificación se realizó calentando los polvos prensados uniaxialmente en aire a 900°C durante 12 h. Finalmente, para obtener la muestra reducida, la pastilla se trató en un flujo de $5\%\text{H}_2$ a 600°C durante 4 h.

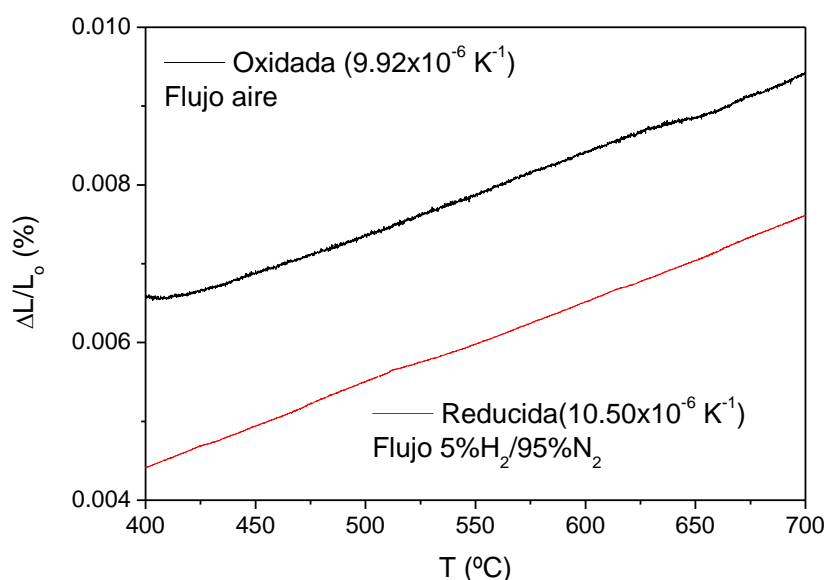


Figura IV.26. Expansión térmica determinada por dilatometría para las fases oxidada y reducida de $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6.6}$.

El análisis dilatométrico en aire de la muestra oxidada se llevó a cabo entre 35 y 850 °C durante varios ciclos; los datos solo se registraron durante el calentamiento. La Figura IV.26 no muestra ningún cambio abrupto en la expansión térmica de $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ en todo el rango de temperaturas medidas. El coeficiente de expansión térmica medido para la fase reducida en atmósfera H_2/N_2 (5%/95%) entre 400 y 700 °C es $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, mientras que para la fase oxidada en aire es $9.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Estos valores se adecúan perfectamente a los valores habituales mostrados por los electrolitos SOFC. Y son lo suficientemente próximos como para no generar problemas de craqueo térmico durante los ciclos de oxidación-reducción.

IV.4.8. Conductividad eléctrica.

La Figura IV.27 muestra la variación térmica de la conductividad eléctrica del $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ para ambas fases, oxidada y reducida, medida por el método de las cuatro puntas en corriente continua en barras previamente sinterizadas. La fase oxidada se midió en atmósfera de aire, mientras que la muestra reducida se midió en atmósfera de H_2/N_2 (5%/95%).

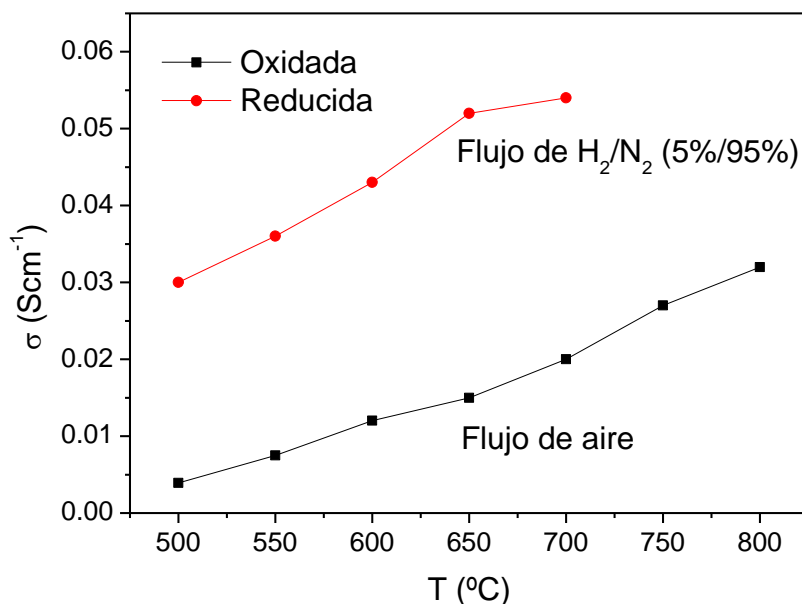


Figura IV.27. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para la fase oxidada y reducida de $\text{La}_2\text{ZnMnO}_{6-\delta}$ en diferentes atmósferas.

Ambas muestras presentan un comportamiento tipo semiconductor y unos valores de la conductividad eléctrica bajos en todo el rango de temperaturas medidos, entre 500 y 800 °C. La fase reducida se midió solo hasta 700 °C debido a la descomposición en los correspondientes óxidos a temperaturas más altas, como se muestra en las curvas del análisis térmico (Figura IV.19). El valor máximo de la conductividad eléctrica, 0.054 S cm⁻¹, se midió para la muestra reducida a 650 °C. Como se esperaba, la perovskita doble oxidada presenta una conductividad eléctrica próxima a cero debido a la estequiometría completa de oxígeno y la falta de una valencia mixta para el Mn. La perovskita reducida La₂ZnMnO₆, que contiene una valencia mixta de cationes Mn³⁺/Mn⁴⁺, presenta una mayor conductividad eléctrica que se explica mediante el hopping o salto de electrones entre los cationes adyacentes Mn³⁺ y Mn⁴⁺ (debido al desorden “antisite” parcial), pero la presencia de iones Zn²⁺ obstaculiza la vía de conducción a larga distancia y promueve una baja conductividad eléctrica.

IV.4.9. Medidas de monocelda.

El funcionamiento de la perovskita de La₂ZnMnO₆ se analizó como ánodo y cátodo en monoceldas con una configuración soportada en el electrolito utilizando como electrolito LSGM con un espesor de 300 μm. La Figura IV.28 ilustra el voltaje de la celda y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a 650 °C (ánodo) y 850 °C (cátodo) de monoceldas alimentadas con H₂ puro. Las densidades de potencia máximas generadas por la celda son 130 y 155 mW/cm², respectivamente. La densidad de potencia a 650 °C con la perovskita como ánodo es significativa, teniendo en cuenta que a esta baja temperatura, para un electrolito sólido, el rendimiento del LSGM está muy debilitado^[49]. El rendimiento como cátodo sigue siendo razonable, lo que abre la posibilidad de considerar estos materiales como electrodos para celdas reversibles.

La investigación del La₂ZnMnO₆ como electrodo SOFC, se completó por tanto, con un estudio de una monocelda construida con el mismo material en los lados anódico y catódico (electrodos simétricos). La tinta de la perovskita de la fase oxidada se depositó y sinterizó en aire por ambos lados de la pastilla del electrolito, y el ánodo se redujo “in situ” durante el proceso de puesta en marcha de la celda, ya en presencia del H₂ como combustible. La Figura IV.28 muestra el voltaje de la celda, y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a 650 °C para una monocelda; la máxima

densidad de potencia generada por la celda es de 50 mW/cm². En este caso, el pobre rendimiento del material como cátodo a esa temperatura moderada es probablemente, lo que limita la potencia de salida de la celda^[50].

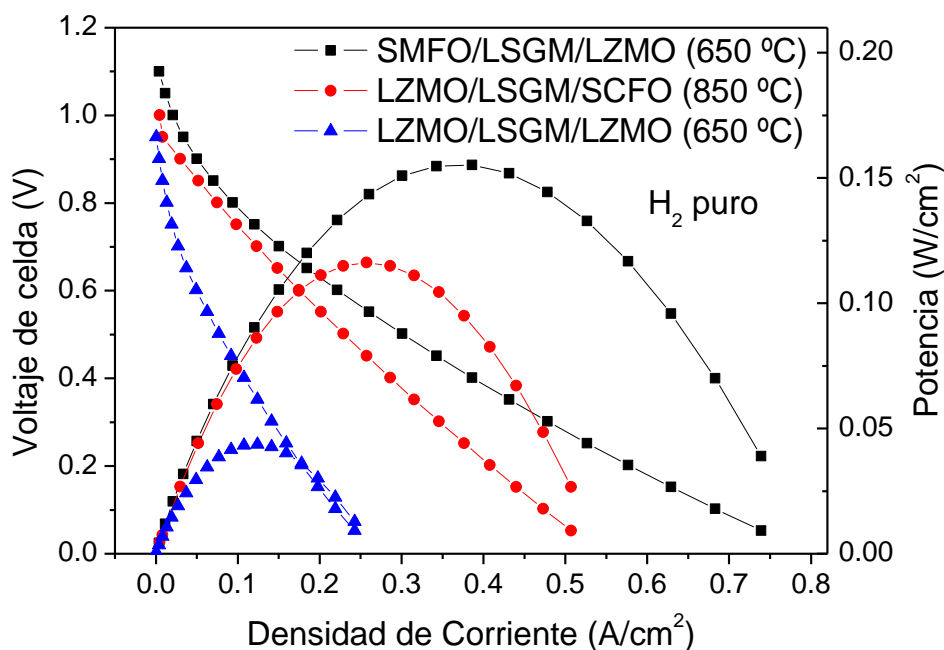


Figura IV.28. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de la monocelda con diferentes configuraciones en H₂ puro medido a T= 650 (ánodo) y 850 °C (cátodo).

IV.4.10. Conclusiones.

La doble perovskita de La₂ZnMnO₆ estequiométrica en oxígenos contiene Mn⁴⁺ y Zn²⁺ ordenados a larga distancia en una superestructura monoclinica. La reducción topotáctica de esta perovskita a temperaturas moderadas cercanas a 600 °C en atmósfera de 5% H₂/95% N₂, conduce a una nueva fase deficiente en oxígeno, donde el Mn⁴⁺ se reduce parcialmente a Mn³⁺, como lo demuestran tanto la difracción de neutrones como el análisis termogravimétrico. La expansión del volumen de los iones de la celda unidad en la muestra reducida, el aumento de las longitudes de enlace Mn-O y la localización de vacantes de oxígeno en las posiciones axiales de la perovskita son pruebas contundentes de la presencia de cationes Mn³⁺ en la muestra, como también lo es el momento paramagnético determinado.

Las muestras exhiben unos coeficientes de expansión térmica entre 9.92 y $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que coinciden perfectamente con los de otros componentes SOFC. Aunque los valores de conductividad del $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ no son superiores a $0.06 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para la fase reducida, cuando el material se probó como ánodo y cátodo en una monocelda SOFC, se obtuvieron valores no despreciables de la densidad de corriente. El $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ también ha sido examinado como electrodo simétrico a temperaturas moderadas de $650 \text{ }^\circ\text{C}$, dando lugar a unas densidades de potencia de unos 50 mW/cm^2 .

-
- [1] 27 S. P. Jiang, L. Liu, K. P. Ong, P. Wu, J. Li, J. Pu, *J. Power Sources* **176** (2008) 82
- [2] J. C. Ruiz-Morales, H. Lincke, D. Marrero-Lopez, J. Canales-Vazquez, P. Nuñez, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **46** (2007) 218
- [3] S. Tao, J. T. S. Irvine, *J. Electrochem. Soc.* **151**(2) (2004) A252.
- [4] S. Tao, J. T. S. Irvine, *Chem. Mater.* **18** (2006) 5453
- [5] J. Canales-Vazquez, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-Lopez, J. Peña-Martinez, P. Nuñez and P. Gomez-Romero, *J. Power Sources*, **171** (2007) 552.
- [6] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, D. Marrero-Lopez, D. Perez-Coll, J. Peña-Martinez and P. Nuñez, *J. Power Sources* **177** (2008) 154.
- [7] A. Aguadero, J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Fernández-Díaz, *Solid State Sciences* **13** (2011) 13-18
- [8] V. Dusastre, J.A. Kilner, *Solid State Ionics*, **126** (1999) 163.
- [9] M.J. Jorgensen, S. Primdahl, M. Mogensen. *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 4195–4201
- [10] M.J.L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen. *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 1971.
- [11] Z. Lei, Q. Zhu, L. Zhao. *J. Power Sources*, **161** (2006) 1169–1175
- [12] T. Tsai, S.A. Barnett. *Solid State Ionics*, **93** (1997) 207–217
- [13] S.P. Jiang, W. Wang. *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) 1398–1408
- [14] X.D. Zhu, K.N. Sun, N. Zhang, X.B. Chen, L. Wu, D. Jia. *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 431
- [15] M. Yuste, J.C. Perez-Flores, J. Romero de Paz, M.T. Azcondo, F. Garcia-Alvarado and U. Amador, *Dalton Trans.*, **40** (2011) 7908.
- [16] I. Alvarez-Serrano, G.J. Cuello, M.L. Lopez, A. Jimenez-Lopez, C. Pico, E. Rodriguez-Castellon, E. Rodriguez and M.L. Veiga, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** (2008) 195001.
- [17] H. Nakatsugawa and E. Iguchi, *J. Phys.: Condens. Mater.* **11** (1999) 1711
- [18] D. Bahadur and O.M. Parkasn, *J. Solid State Chem.* **46** (1983) 197.
- [19] K. Huang, H.Y. Lee, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 3220.
- [20] K.T. Lee, A. Manthiram, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 995.
- [21] H. Zhao, D. Teng, X. Zhang, C. Zhang, X. Lui, *Journal of Power Sources*, **186** (2009) 305.
- [22] E. Rodriguez, M. L. Lopez, J. Campo, M. L. Veiga and C. Pico, *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2798.
- [23] K. L. Holman, Q. Huang, T. Klimczuk, K. Trzebiatowski, J.W.G. Bos, E. Morosan, J.W. Lynn, R. J. Cava, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 75–83.
- [24] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32** (1976) 751-767.

- [25] S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45** (1973) 574-588.
- [26] Y. Tokura, T. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai, Y. Iye. *Phys. Rev. Lett.* **70** (14) (1993) 2126-2129
- [27] M. Mochizuki, M. Imada. *Phys. Rev. Lett.* **91** (16) (2003) 167203
- [28] J-P. Miao, Z. Lü, L.-P. Li, F.-L. Ning, Z.-G. Liu, X.-Q. Huang, Y. Sui, Z.-N. Qian, W.-H. Su. *Journal of Alloys and Compounds* **387** (1-2) (2005) 287-291
- [29] Y. Okaka, T. Arima, Y. Tokura, C. Murayama, N. Mori. *Phys. Rev. B* **48** (13) (1993) 9677.
- [30] S.W. Robey, L.T. Hudson, C. Eylem, B. Eichorn. *Phys. Rev. B* **48** (1) (1993) 562-568.
- [31] J.E. Sunstrom IV, S.M. Kauzlarich. *Chem. Mater.* **5** (1993) 1539-1544
- [32] Y. Inaguma, J.H. Sohn, I.S. Kim, M. Itoh, T. Nakamura *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (10) (1992) 3831.
- [33] O.A. Marina, N.L. Canfield, J.W. Stevenson, *Solid State Ionics*, **149** (2002) 149
- [34] Q.X. FU, F. Tietz, D. Stöver. *Journal of Electrochem. Soc.* **153** (4) (2006) 74.
- [35] I. Alvarez-Serrano, M.L. Lopez, C. Pico, M.L. Veiga, *Solid State Sciences* **8** (2006) 37.
- [36] N.Q. Minh. *J Am Ceram Soc.* **76** (1993) 563
- [37] X.S Niu, W.M. Du, W.P. Du, *Sens Actuators B* **99** (2004) 399
- [38] S. Fredrik, A.F. Marc, P.J. Rodrigo, K. Anna, V. Teodor, E. Maria, U. Kajsa, K. Per-Olov. *Nanotechnology* **19** (2008) 085608
- [39] K.J. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura. *Nature*, **395** (1998), 677
- [40] S.W. Tao, J. Canales-Vázquez, J.T.S. Irvine. *Chem. Mater.*, **16** (2004), 2309.
- [41] M. Mamak, N. Coombs, G.A. Ozin. *Adv. Funct. Mater.* **11** (2001), 59.
- [42] H.L. Tuller. *Solid State Ionics*, **52** (1992), 135
- [43] S.W. Tao, Q.Y. Wu, Z.L. Zhan, G.Y. Meng. *Solid State Ionics*, **108** (1998), 363
- [44] J.T.S. Irvine, D.P. Fagg, J. Labrincha, F.M.B. Marques. *Catal. Today*, **38** (1997), 467.
- [45] I. Alvarez-Serrano, C. Pico, M.L. Veiga. *Solid State Science* **6** (2004) 1321-1326.
- [46] I.O. Troyanchuk, *J. Magn. Magn. Mater.* **231** (2001) 53.
- [47] V. Markovich, E. Rozenberg, D. Mogilyansky, I. Felner, G. Gorodetsky, *J. Magn. Mater.* **242** (2002) 659.
- [48] R. Awad, N.S. Aly, H. Ibrahim, A.I. Abou-Aly, A.I. Saad, *Physica C* **658** (2000) 341.
- [49] K. Huang, J. B. Goodenough, *Journal of Alloys and Compounds*, **303-304** (2000) 454-464.
- [50] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vazquez, B. Ballesteros-Perez, J. Peña-Martinez, D. Marrero-Lopez, J. T. S. Irvine, P. Nuñez, *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (13-15) (2007) 4223.

Capítulo V: Materiales para el almacenamiento de hidrógeno.

V.1. Introducción: El hidrógeno como vector energético.

Como se mencionó en la Introducción, Capítulo I.5, la economía del hidrógeno se perfila como una realidad y una alternativa para los próximos años. La situación actual con respecto a la utilización del hidrógeno como vector energético presenta ciertas barreras tecnológicas, económicas y culturales a las que se enfrenta su aplicación a nivel mundial.

El almacenamiento y particularmente el transporte de hidrógeno requieren un considerable esfuerzo de compresión ya que la energía por unidad de volumen es muy baja. La forma más segura de almacenamiento es, sin duda, la formación de hidruros metálicos reversibles.

V.1.1. Hidruros metálicos

De un modo general, se busca encontrar metales que formen hidruros con las siguientes características.

- El metal base debe ser ligero para optimizar la cantidad de hidrógeno almacenada por gramo de metal.
- Debe ser un metal de bajo costo y abundante.
- Debe ser estable químicamente para permitir una manipulación simple.
- La reacción de hidrogenación debe ser reversible.
- La presión de absorción y desorción de hidrógeno debe ser razonablemente baja a temperaturas cercanas al ambiente.
- Las pérdidas por histéresis deben ser mínimas.
- Las velocidades de carga y descarga deben ser razonables.

Dentro de los hidruros, uno de los más atractivos podría ser el MgH_2 debido a su alta capacidad volumétrica y de almacenamiento de H_2 . Sin embargo, el hidruro de magnesio presenta dos desventajas: 1) la formación de un óxido superficial que impide la fácil disociación de la molécula de hidrógeno y 2) la baja difusividad del hidrógeno a través de la red de MgH_2 , que tras la formación de un hidruro superficial de algunos micrones limita el proceso de carga.

Dentro de los métodos de preparación, la molienda de bolas resulta un método muy útil, debido a que es muy apropiado para disolver distintos elementos en MgH_2 por encima del límite de equilibrio termodinámico^[1,2]. Este método puede ayudar a desestabilizar el MgH_2 , como notifico Liang^[3], quien observó un ligero aumento en la presión de equilibrio junto con un descenso de la entalpía de formación mediante el método de molienda del MgH_2 con indio o cadmio. La tasa de absorción de hidrógeno que posee el magnesio puro mejora considerablemente mediante la aleación con níquel (Ni) debido a la actividad catalítica de dicho metal de transición.

V.2. Hidruros de Mg_2NiH_4 .

V.2.1. Motivación.

Los hidruros complejos de metales de transición con base de Mg como Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 y Mg_2NiH_4 , que se encuentran racionalizados por la regla de los 18 electrones, se han considerado como materiales prometedores para el almacenamiento de hidrógeno, debido a su razonable capacidad de hidrógeno y su bajo coste^[4-7]. Estos sistemas podrían remplazar los utilizados en las baterías convencionales con hidruros secundarios de níquel-metal del tipo AB_5 ^[8]. Entre las aleaciones con base de Mg, la más notable es el Mg_2Ni por su relativamente alta capacidad y constantes termodinámicas favorables ^[9,10]. El Mg_2Ni absorbe hidrógeno a temperaturas y presiones moderadas dando lugar a un hidruro, Mg_2NiH_4 , que contiene 3.6 %p/p de hidrógeno; sin embargo, este compuesto sigue desorbiendo hidrógeno a temperaturas relativamente altas, próximas a los 227 °C^[11,12]. La estabilidad del hidruro disminuye respecto al magnesio puro, lo que da una ventaja adicional. La presión parcial de hidrógeno en equilibrio a temperatura ambiente es de 10^{-5} bar y alcanza 1 bar a 250°C. En resumen, las propiedades de Mg_2Ni son aceptables aunque no se alcance el límite de capacidad requerido por el DOE (del 5%). En la actualidad, se continúa trabajando en la agregación de aditivos que mejoren la cinética de carga y descarga.

Se debe tener en cuenta que en condiciones normales, el Mg_2NiH_4 es muy estable y no aporta ninguna utilidad para aplicaciones a temperatura ambiente; es esencial, por tanto, disminuir la estabilidad del Mg_2NiH_4 con el fin de producir un material adecuado para el almacenamiento práctico de hidrógeno. La molienda de bolas o

aleación mecánica es un método muy generalizado para la preparación de aleaciones y mezclas de fases sólidas; esta técnica permite disminuir el tamaño de partícula modificando las propiedades de los materiales^[13-17]. Al mismo tiempo, es un procedimiento muy beneficioso para llevar a cabo reacciones en estado sólido^[15]. Por ejemplo, se prepararon con éxito composites de Mg-Ni-Y mediante aleación mecánica^[18] y revelaron exhibir excelentes cinéticas de absorción; las medidas de calorimetría diferencial de barrido mostraron una disminución de 100 °C en la deshidrogenación, en comparación con el MgH₂ puro molido^[18].

La síntesis de Mg₂NiH₄ se ha estudiado previamente mediante métodos de molienda de bolas bajo distintas presiones de hidrógeno, con la desventaja de tratar con hidrógeno puro. Por ejemplo, se obtuvieron Mg₂FeH₆, Mg₂CoH₅ y Mg₂NiH₄ mediante las mezclas sinterizadas de los polvos finos de los metales entre 450-500 °C bajo presión de hidrógeno (90 bares)^[19]. La síntesis hidrurada por combustión se ha combinado con la molienda mecánica para la producción de aleaciones basadas en magnesio para el almacenamiento de hidrógeno mejorando sus propiedades^[20]; los nanocristales de Mg₂NiH₄ molidos durante 40 horas poseen las mejores cinéticas de absorción, absorbiendo 2.4% p/p de hidrógeno a 30 °C dentro de los primeros 100 segundos durante el primer ciclo^[20]. Los materiales a nanoescala que se obtienen por aleación mecánica presentan fuertes modificaciones en la estructura electrónica que significativamente influyen en sus propiedades de hidrogenación^[21].

En este apartado se describe un proceso simplificado para la preparación del hidruro Mg₂NiH₄, mediante la síntesis por molienda de bolas en ausencia de atmósfera de hidrógeno; se han utilizado como materiales de partida el hidruro de MgH₂ simple y el Ni metálico. Para completar el estudio, se describe la caracterización del hidruro sintetizado por difracción de rayos x, microscopia electrónica de barrido y análisis térmico.

V.2.2. Síntesis de los materiales.

El hidruro simple de magnesio, MgH₂ (Alfa Aesar, 98% MgH₂) junto con polvos de Ni metal (Aldrich, 99,7%) se mezclaron íntimamente en una caja de guantes bajo una atmósfera de nitrógeno en diferentes estequiometrías atómicas de MgH₂:Ni (2.00:1.00, 2.00:0.90 y 2.00:0.80); la exactitud de las proporciones es fiable hasta la segunda cifra

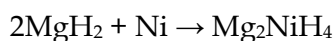
decimal. Las mezclas iniciales defectuosas en Ni se prepararon debido a la facilidad de perder cierta cantidad de MgH_2 mediante su adherencia a las bolas y a las paredes del vaso de molienda. Además, el magnesio extra actúa como un dopante estabilizador en el sistema Mg_2NiH_4 .

Para cada experimento se utilizaron alrededor de 1.5 gr de mezcla. La mezcla se emplazó dentro de un mortero de molienda de ágata de 50 ml con aproximadamente 20 bolas de ágata de 5 mm de diámetro (proporción bolas:masa en polvo de 10:1.5); el mortero se selló bajo una atmósfera seca de nitrógeno. La máquina planetaria (Retsch PM100) se utilizó a una velocidad de rotación de 400 rpm, a temperatura ambiente en una amplia gama de diferentes tiempos de molienda: 4, 8 y 16 horas. Después de la molienda, la mezcla fue retirada del vaso de molienda dentro de la caja de guantes. El tiempo de molienda y la cantidad inicial de Ni de las mezclas son las dos variables más importantes a considerar de este trabajo.

V.2.3. Caracterización química y morfológica.

Seis muestras de Mg_2NiH_4 se prepararon por síntesis en el molino de bolas; la Tabla V.I resume las condiciones de los seis experimentos (muestras de A-F). La pureza de los productos dependió de la proporción de los materiales de partida y del tiempo de reacción. La evolución estructural de las muestras preparadas con diferentes estequiometrías (2:1, 2:0.9 y 2:0.8 de MgH_2 :Ni) y diferentes tiempos de molienda (4, 8 y 16 horas) se ilustra en los patrones de rayos x en la Figura V.1. Para poder determinar la estructura y la proporción de las diferentes fases (Tabla V.1) se utilizó el método de perfiles de Rietveld con el programa Fullprof.

La muestra A se preparó durante 4 horas, empleando la relación de composición 2:1 para MgH_2 :Ni y siguiendo la reacción:



El patrón de rayos x de la muestra A que se muestra en la Figura V.1, revela que la fase principal Mg_2NiH_4 no se ha formado y lo que se obtiene es Ni metal y MgH_2 que no han reaccionado.

Las muestras B y C son el resultado del incremento del tiempo inicial de molienda, manteniendo constantes las anteriores condiciones experimentales (velocidad de rotación y relación de composición); los tiempos de molienda son 8 y 16 horas, respectivamente. En ambos casos el $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4.6}$ se manifiesta como la fase principal, decreciendo el contenido de Ni metal y MgH_2 sin reaccionar. Para poder estar seguros de los datos obtenidos se realizó otra prueba aumentando a 24 las horas de molienda bajo las mismas condiciones, y se consiguió el mismo resultado que para las muestras B y C.

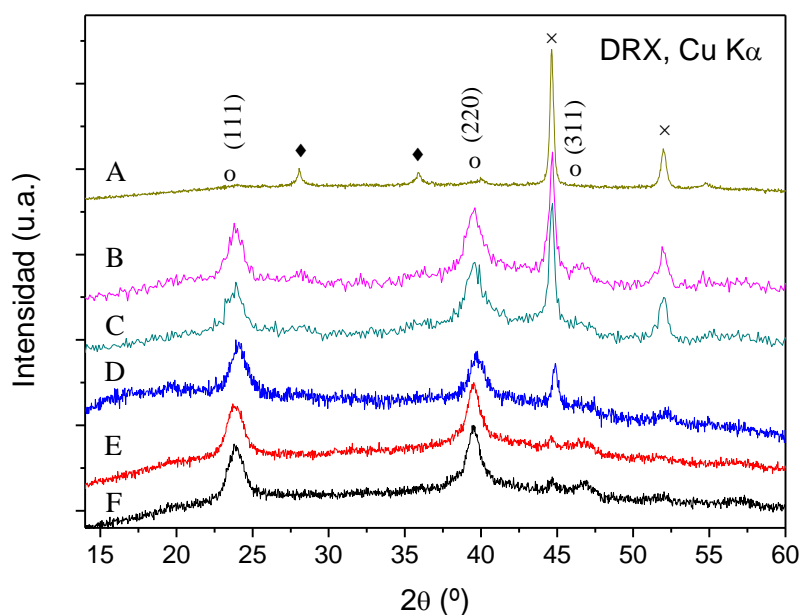


Figura IV.1. Patrones de rayos x de las seis muestras de Mg_2NiH_4 preparadas por el método de molienda de bolas. Los picos indexados corresponden a (o) Mg_2NiH_4 , (x) Ni y (♦) MgH_2 .

Con el objetivo de disminuir la cantidad de Ni que no había reaccionado se redujo la cantidad de Ni metal inicial. Las muestras D y E son el resultado de la reacción utilizando una relación de composición 2:0.9 para MgH_2 :Ni durante 8 y 16 horas, respectivamente. Este cambio en la estequiometría mejoró el producto final como se muestra en los patrones de rayos x de la Figura V.1 que indican que el $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4.6}$ es la fase principal con una menor cantidad de Ni metal sin reaccionar. Incluso, para la muestra E, aparece una cantidad menor de Ni sin reaccionar debido al mayor tiempo de reacción comparado con el de la muestra D.

Finalmente, la muestra F se preparó durante 8 horas a temperatura ambiente, utilizando una relación de composición de 2:0.8 para $\text{MgH}_2\text{:Ni}$, obteniéndose un 93.2(3)% de $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-\delta}$ y reduciendo consecuentemente la cantidad de Ni metal a 6.8(2)%.

Tabla V.1. Resumen de las condiciones de síntesis y los parámetros estructurales y los factores de fiabilidad después del refinamiento de los datos de rayos x de las seis muestras de Mg_2NiH_4 .

| <i>Muestras</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> | <i>F</i> |
|--|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>Materiales de partida ($\text{MgH}_2\text{:Ni}$)</i> | 2:1 | 2:1 | 2:1 | 2:0.9 | 2:0.9 | 2:0.8 |
| <i>Tiempo (horas)</i> | 4 | 8 | 16 | 8 | 16 | 8 |
| <i>Celda Unidad (Å)</i> | - | 6.4512(3) | 6.4498(6) | 6.4396(7) | 6.4367(8) | 6.4395(6) |
| <i>Volumen (Å³)</i> | - | 268.49(5) | 267.89(4) | 267.04(6) | 266.68(6) | 267.03(4) |
| <i>H (wt.%)</i> | - | 2.896 | 2.809 | 3.128 | 3.139 | 3.236 |
| <i>T_{inicio} (°C)</i> | - | 217 | 237 | 244 | 260 | 242 |
| <i>T_{desorcion} (°C)</i> | - | 298 | 306 | 310 | 319 | 305 |
| <i>Mg₂NiH₄ (%)</i> | 2.1(3) | 35.3(3) | 36.2(3) | 59.3(3) | 90.5(2) | 93.2(3) |
| <i>Ni (%)</i> | 77.2(4) | 61.2(3) | 59.9(3) | 40.3(4) | 9.5(3) | 6.8(2) |
| <i>MgH₂ (%)</i> | 20.7(1) | 3.5(5) | 3.9(4) | 0.4(1) | 0 | 0 |
| <i>χ²</i> | 2.34 | 2.56 | 2.87 | 1.75 | 1.89 | 1.35 |
| <i>R_p (%)</i> | 3.01 | 3.21 | 3.16 | 2.99 | 2.30 | 2.24 |
| <i>R_{wp} (%)</i> | 3.68 | 2.87 | 3.34 | 3.27 | 3.10 | 2.88 |
| <i>R_{exp} (%)</i> | 3.61 | 2.97 | 3.22 | 3.65 | 2.30 | 2.50 |
| <i>R_{Bragg} (%)</i> | 9.89 | 8.58 | 9.67 | 6.71 | 9.05 | 1.54 |

V.2.4. Caracterización estructural.

Los datos de difracción de rayos x se utilizaron para confirmar que la estructura del Mg_2NiH_4 se puede definir en el grupo espacial cúbico $Fm-3m$ (No. 225). La estructura cristalina de la subred del metal es de tipo fluorita. Las posiciones del Mg y del Ni que se encuentran fijas se sitúan en $8c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) y $4a$ (0, 0, 0), respectivamente. La única posición variable es el H que se encuentra en $24e$ (x, 0, 0), que no es posible refinar mediante los datos de difracción de rayos x. Los átomos de Mg se encuentran

localizados en las posiciones tetragonales T_d mientras que los átomos de Ni están localizados en las posiciones octaédricas O_h . La estructura cristalina del compuesto se esquematiza en la Figura V.2.

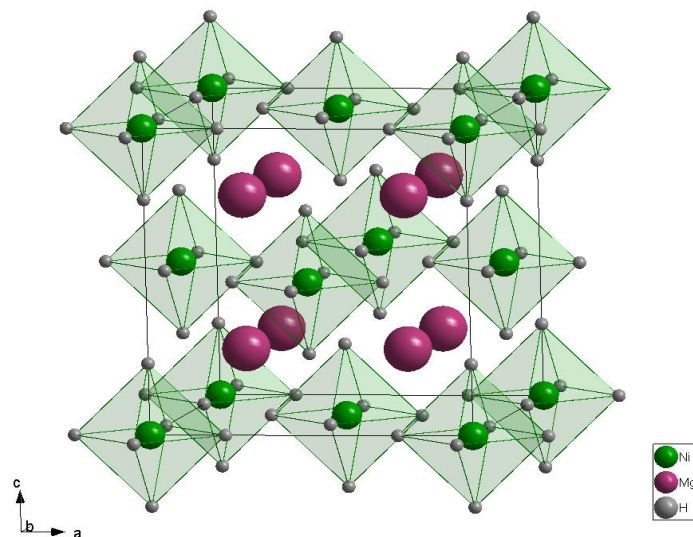


Figura V.2. Perspectiva de la estructura cristalina del hidruro cúbico Mg_2NiH_4 . Las esferas grandes representan los átomos de Mg, las intermedias a los de Ni y las esferas más pequeñas a los átomos de H.

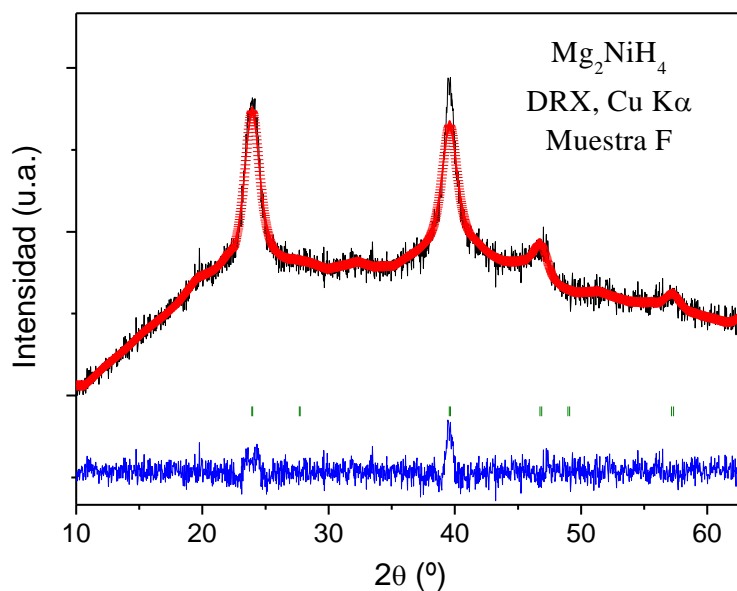


Figura IV.3. Refinamiento Rietveld de la muestra E a partir de los datos de rayos x a temperatura ambiente. Se muestra el diagrama observado (cruces rojas), el calculado (línea negra) y la diferencia (línea azul), además se muestran las líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (líneas verdes).

La Figura V.3 muestra el resultado del refinamiento Rietveld de la estructura de los datos obtenidos de rayos x para la muestra E, que exhibe la mayor cristalinidad, como una ilustración de los obtenidos para todas las muestras. Del refinamiento de la estructura cristalina del $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4.6}$ se ha determinado el parámetro de red y el volumen de cada muestra, que se resumen en la Tabla V.1. Todas las muestras presentan parámetros de red muy similares, entre $6.4367(8) \text{ \AA}$ y $6.4512(3) \text{ \AA}$, lo está en buen acuerdo con el parámetro de red (6.507 \AA) mencionado en la literatura^[22].

V.2.5. Análisis térmico.

La evolución térmica de las muestras se estudió mediante el registro de las curvas de análisis termogravimétrico, con el fin de determinar el contenido de hidrógeno y la temperatura de desorción de los hidruros. Las medidas se realizaron en un flujo reductor de H_2/N_2 (5%/95%) para poder preservar la estabilidad de los hidruros por debajo de la temperatura de desorción. La Figura V.4 ilustra la curva termogravimétrica de la muestra C como ejemplo representativo. La cantidad de hidrógeno desorbido se calcula siempre a partir de la pérdida de peso entre las líneas A y B en el rango de temperatura que corresponde a la tasa más alta de pérdida de peso.

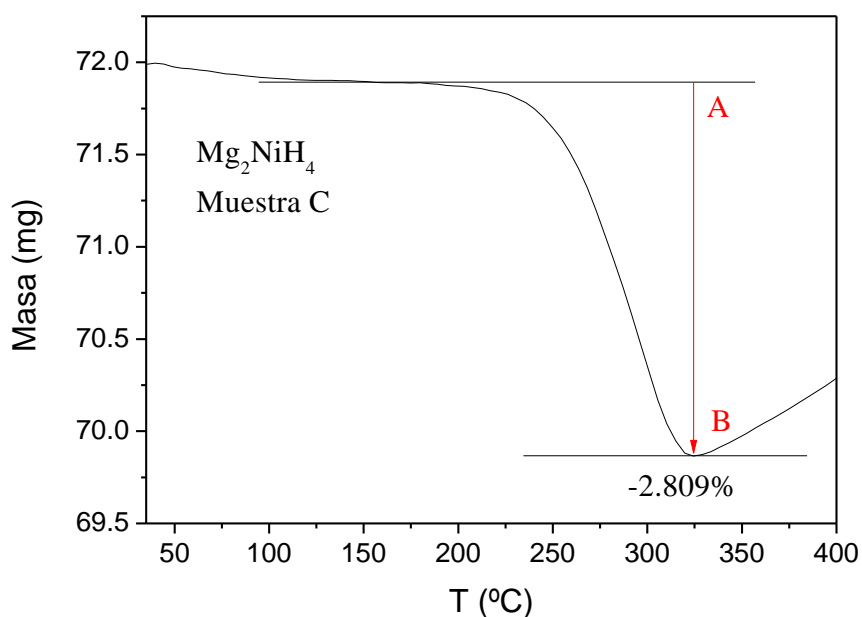


Figura IV.4. Curva termogravimétrica obtenida en un flujo de H_2/N_2 (5%/95%) de la muestra C; peso inicial= 72.0 mg.

La Figura V.5 muestra las curvas de análisis térmico diferencial para todas las muestras preparadas incluyendo la muestra pura de MgH_2 . Es posible determinar un valor aproximado de la temperatura de desorción utilizando la primera derivada de las curvas de análisis térmico gravimétrico (Figura V.6). La Tabla V.I incluye las temperaturas de desorción, en el rango de 298-319 °C ($T_{\text{desorción}}$), estimados mediante la primera derivada de las curvas de análisis termogravimétrico. Las temperaturas iniciales del proceso de desorción (T_{Inicio}) se expande entre 217 y 260 °C. A modo de comparación, la temperatura de desorción del MgH_2 obtenida en las mismas condiciones experimentales (Figura V.5 y Figura V.6) es 443 °C; una notable desestabilización (cerca de 150 °C) es inducida por la introducción efectiva del Ni en la estructura del cristal mediante este método de síntesis. Cabe destacar que J. Hout et al^[23] informó que la temperatura de desorción del hidrógeno para el MgH_2 de la muestra obtenida únicamente del molino de bolas medida por calorimetría diferencial de barrido se redujo en 64 °C comparada con la muestra sin moler.

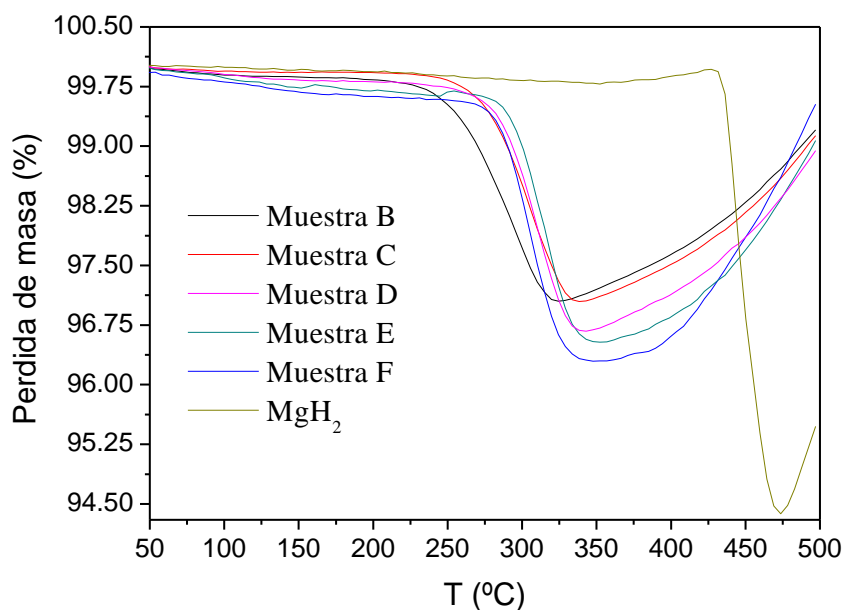


Figura V.5. Curvas de análisis termogravimétrico para todas las muestras de Mg_2NiH_4 incluyendo el MgH_2 como comparativa.

La Tabla V.I resume también la cantidad de hidrógeno desorbido, lo que corresponde a la capacidad de hidrógeno de cada muestra. Los valores de la capacidad de hidrógeno de los hidruros formados se expanden entre 2.8 y 3.3 en porcentaje en peso, comparado

con el ideal de 3.6 % en peso. Esta diferencia se atribuye a la descomposición del $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-6}$ en Mg y Ni elementales y la subsecuente oxidación de estos elementos en los correspondientes óxidos, incluso en presencia de un flujo reductor de H_2/N_2 (5%/95%). La formación de estos óxidos a elevadas temperatura (400-500 °C) incrementa el peso de los productos en las curvas termogravimétricas, enmascarando el valor neto de la capacidad de hidrógeno de los hidruros. Por ejemplo, la muestra D tiene una capacidad de hidrógeno de 3.2 en porcentaje en peso, por lo que la formula final debería ser $\text{Mg}_2\text{NiH}_{3.56}$.

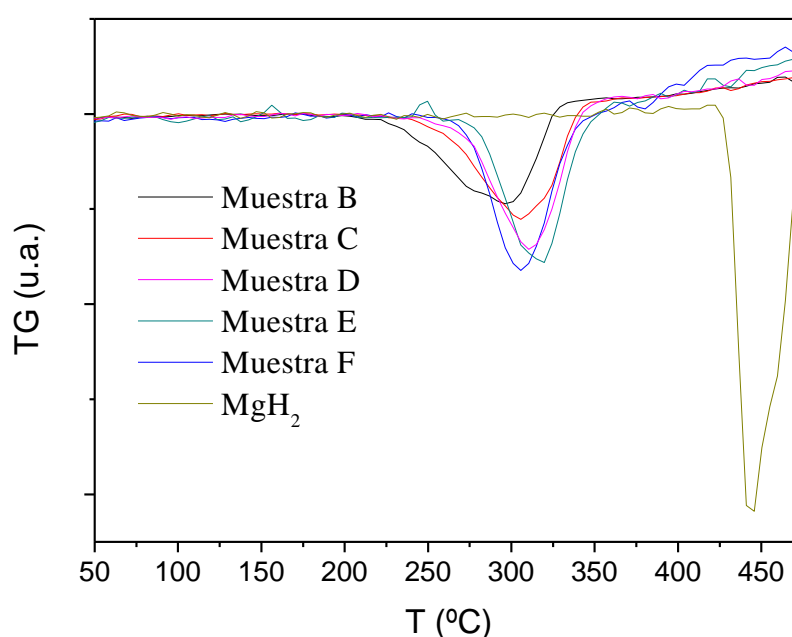


Figura V.6. Primera derivada de las curvas de análisis termogravimétrico para todas las muestras de Mg_2NiH_4 incluyendo el MgH_2 puro.

Se han mencionado en la literatura diferentes estudios realizados mediante el análisis térmico diferencial y gravimétrico (ATD y ATG, respectivamente) para la reacción de descomposición del Mg_2NiH_4 . Las curvas de ATD de muestras de diferentes lotes a diferentes velocidades de calentamiento, entre 2.5 y 20 °Cmin⁻¹ bajo una presión de hidrógeno de 1 atmósfera, muestran un pico endotérmico a temperaturas entre 267-297 °C, que corresponde a la descomposición del Mg_2NiH_4 . A velocidades de calentamiento más altas (15 y 20 °Cmin⁻¹) se observan dos picos endotérmicos que corresponden a una transición de fase reversible, que ocurre a temperaturas más bajas, en torno a 237 °C y

debido a la descomposición a altas temperaturas, en torno a 277 °C. Sin embargo, en la parte de alta temperatura del pico endotérmico, a 277 °C, se observa un hombro o pequeño pico, que puede ser debido a la descomposición de una fase secundaria^[24-26]. En nuestro análisis térmico gravimétrico, se observa un único pico para la descomposición del Mg_2NiH_4 que es debido a la lenta velocidad de calentamiento del análisis térmico que acopla los dos picos citados en la literatura.

V.2.6. Microscopia electrónica de barrido.

La composición, morfología y homogeneidad de las muestras sintetizadas de $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-\delta}$ se analizaron mediante la microscopía electrónica de barrido ("Scanning Electron Microscope", SEM). Las Figuras V.7 y V.8 ilustran dos imágenes de SEM de las muestras F y E, respectivamente. La imagen de retrodispersión de la Figura V.7 revela al $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4-\delta}$ como la fase principal, que presenta una gran homogeneidad, y las partículas de Ni como la fase brillante secundaria para la muestra F..

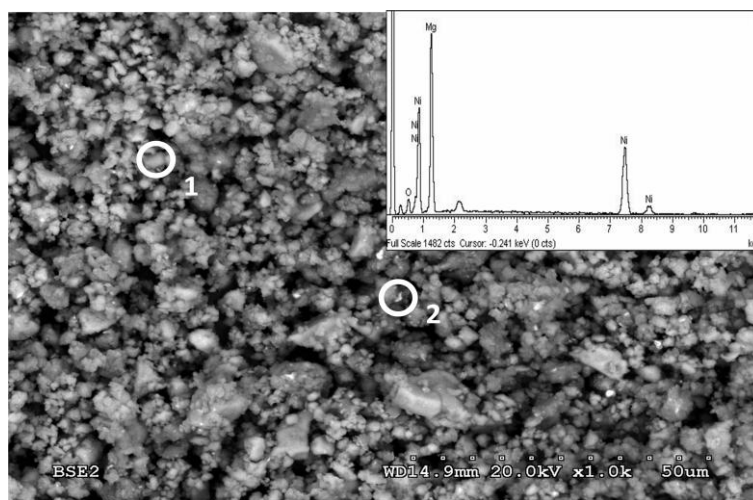


Figura V.7. Imagen de retrodispersión de la muestra F. El recuadro interior muestra un análisis global de EDX de la muestra F: punto #1 pertenece al Mg_2NiH_4 mientras que el punto #2 corresponde a la impureza de Ni.

Mediante la espectroscopía de energía dispersiva de electrones (EDX) se ha determinado la composición de las muestras. La Figura V.7 muestra dos puntos diferentes en dos zonas dispares de la muestra F, que corresponden a las áreas de

$\text{Mg}_2\text{NiH}_{4.6}$ (punto #1) y de Ni (punto #2). La composición particular en cada punto corresponde al Mg, Ni y O presentes en el siguiente porcentaje en peso: #1: 57:39:4 y #2: 12:83:5. Mediante el análisis elemental por EDX apenas se encontraron trazas de óxidos en las muestras estudiadas.

La Figura V.8 muestra una imagen representativa de microscopía electrónica de barrido que se registró mediante el empleo de electrones secundarios (ES) de la muestra E. Las microfotografías de SEM revelan una aglomeración de partículas con una estructura esponjosa para la fase $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4.6}$, adecuada para favorecer los procesos de absorción y desorción. El tamaño medio de partícula que se observa para la fase principal de Mg_2NiH_4 se encuentra entre 1 y 2 micras. Los microcristales presentan caras bien crecidas, al mismo tiempo que una alta homogeneidad de formas y tamaños.

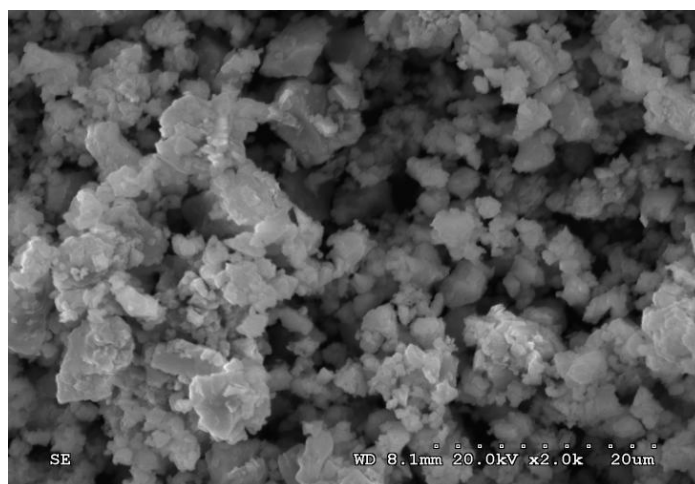


Figura V.8. Imagen por electrones secundarios de $\text{Mg}_2\text{NiH}_{4.6}$ de la muestra E.

V.2.7. Discusión.

Es importante destacar que en este trabajo el método de síntesis empleado no requiere la hidrogenación de las muestras bajo altas presiones de hidrógeno o altas temperaturas; la reacción mecano-química entre MgH_2 y Ni ocurre en una atmósfera de N_2 estática a unas condiciones de presión normal y a temperatura ambiente. El tiempo de molienda y la cantidad de Ni inicial son las únicas variables que afectan a la calidad y pureza del producto final y que se van a tener en cuenta en este trabajo. Se ha observado que a medida que el contenido inicial de Ni metal decrece durante la

molienda reactiva, tanto el tiempo necesitado para la molienda como la cantidad de Ni metal sin reaccionar disminuyen. Para la estequiometría de partida $2\text{MgH}_2:0.9\text{Ni}$, el tiempo de molienda requerido para completar la reacción del Ni fue de 16 horas, en comparación con la estequiometría $2\text{MgH}_2:0.8\text{Ni}$, donde el tiempo de molienda disminuye de 16 a 8 horas. Estos resultados podrían sugerir que la cantidad de Ni que el hidruro mixto es capaz de incorporar bajo las condiciones presentes es limitado y nunca llega a la proporción ideal de $\text{MgH}_2:\text{Ni} = 2:1$. Pero este no es el caso, debido a que Mg_2NiH_4 es una fase cristalográfica única con estequiometría fija, al menos respecto a la relación Mg:Ni. Mediante la reducción de la cantidad inicial de Ni, el producto final se obtiene aparentemente más rápido ya que el exceso de Ni no se observa después de tiempos cortos; esto no quiere decir que la cinética de la reacción se haya mejorado. La razón se debe a que MgH_2 (usado como reactivo inicial) tiene una textura pegajosa, por lo que se pierde parcialmente en el revestimiento de las bolas y las paredes internas del recipiente de reacción, por ese motivo un exceso de MgH_2 es necesario para obtener la composición deseada.

V.2.8. Conclusiones.

Para el estudio de materiales que sirvan para el almacenamiento de hidrógeno se ha preparado, por un simple proceso de síntesis, el hidruro ternario Mg_2NiH_4 en un solo paso, utilizando una técnica mecánica de molienda con bolas; el efecto correspondiente a los tiempos de reacción y a las estequiometrías atómicas iniciales de $\text{MgH}_2:\text{Ni}$ tienen una importancia primordial en la pureza del producto. Los defectos de Ni metal en la composición inicial disminuyeron tanto el tiempo de molienda como la cantidad de Ni metal sin reaccionar. A diferencia de anteriores informes acerca de la síntesis mecánica del Mg_2NiH_4 , las reacciones presentes se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en una atmósfera inerte de nitrógeno. Es importante destacar que no fue necesario el uso de hidrógeno gas en la preparación de los hidruros, mejorando sustancialmente la simplicidad del proceso. Las temperaturas de desorción, que empiezan a partir de 200 °C, se reducen sustancialmente con respecto al hidruro MgH_2 puro, al reducirse la estabilidad química. La estructura cristalina del Mg_2NiH_4 corresponde a una celda unidad cúbica centrada en las caras, $Fm-3m$, con un parámetro de red próximo a 6.440 Å, el cual es comparable con el mencionado previamente en la literatura.

V.3. Hidruros de Mg_2MH_x ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ y Co).

V.3.1. Motivación.

Dentro de la familia de hidruros complejos Mg_2TH_y ($\text{T} = \text{Ni}, \text{Co}$ y Fe) los hidruros Mg_2FeH_6 y Mg_2CoH_5 poseen una capacidad de hidrogenación mayor que el Mg_2NiH_4 (5.4% p/p para Mg_2FeH_6 y 4.5% p/p para Mg_2CoH_5)^[27,28]. Sin embargo, son pocos los estudios acerca de estos hidruros debido a que los compuestos intermetálicos de Mg_2Fe y Mg_2Co no existen, solo existen sus formas hidruradas. Yvon y algunos co-autores prepararon Mg_2FeH_6 y Mg_2CoH_5 utilizando técnicas de síntesis por molienda mecánica y determinaron su estructura cristalina^[29-32]. Sin embargo, la pureza de las muestras era de un 50 % y las fases sin reaccionar tenían que ser eliminadas por procesos muy complicados^[29,30].

Como un método alternativo al de los procedimientos de síntesis tradicionales, proponemos aquí la síntesis bajo alta presión en estado sólido, que permite alcanzar una mayor pureza y cristalinidad de los hidruros obtenidos, y realizar estudios estructurales más precisos. El objetivo de este estudio fue investigar la formación de Mg_2MH_x ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ y Co) bajo condiciones de presión hidrostática a temperaturas moderadas, así como su caracterización incluyendo un estudio de la estructura cristalina mediante difracción de neutrones.

V.3.2. Síntesis de los materiales.

Las muestras policristalinas Mg_2MH_x ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ y Co) se prepararon a partir de las mezclas estequiométricas de MgH_2 , Fe y/o Co . Las mezclas se introdujeron en cápsulas de Au , que posteriormente se sellaron; toda la manipulación se realizó en una caja de guantes en N_2 seco.

La reacción se llevó a cabo en una prensa de pistón-cilindro a una presión (2 GPa) y una temperatura de reacción moderada (750 °C), para tiempos de reacción cortos que no alcanzan 1 hora. La rampa de calentamiento del material es muy rápida, cerca de 150 °C min⁻¹, alcanzando los 750 °C en aproximadamente 5 minutos. A continuación, los productos se enfriaron rápidamente bajo presión (quenching): la muestra se enfrió desde 750 °C hasta temperatura ambiente en cuestión de segundos.

V.3.3. Estructura cristalina.

Las muestras se obtuvieron como polvos policristalinos, que se extrajeron de las cápsulas de Au en el interior de la caja de guantes, tras la reacción a alta presión. Los patrones de difracción de rayos x (DRX) de los hidruros Mg_2MH_x ($M = \text{Fe}, \text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ y Co) muestran unas reflexiones finas y bien definidas, como se ilustran en la Figura V.9. La excelente cristalinidad es una característica importante con el fin de poder determinar la naturaleza y la proporción de las diferentes fases presentes en los patrones, que se refinaron por el método Rietveld. La estructura de los hidruros Mg_2MH_x ($M = \text{Fe}, \text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$) es del tipo fluorita (grupo espacial cúbico $Fm-3m$), mientras que la estructura cristalina del Mg_2CoH_x se define en el grupo espacial tetragonal $P4/nmm$. En ambos casos el número de parámetros refinados en difracción de rayos x es limitado. Los picos de difracción de MgH_2 , Fe y Co, con los símbolos x, o y + en la Figura V.9, respectivamente, se han detectado como impurezas en las diferentes muestras. Los picos que corresponden a la estructura de la fase principal se desplazan a menores ángulos de difracción a medida que los átomos de Fe son sustituidos por átomos de Co; este desplazamiento se debe al mayor tamaño de los cationes de Co.

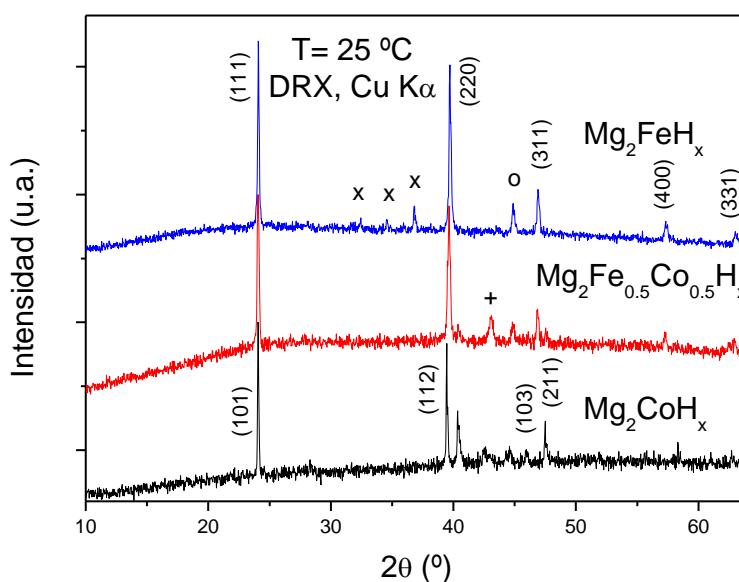


Figura V.9. Patrones de difracción de rayos x de los hidruros Mg_2MH_x ($M = \text{Fe}, \text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ y Co) preparados por técnicas de alta presión. Los picos indexados corresponden a: x MgH_2 , o Fe y + Co.

Con el fin de llevar a cabo un estudio estructural más preciso y poder identificar, localizar y cuantificar los átomos de H, se realizó una investigación mediante difracción de neutrones en polvo a temperatura ambiente para todas las muestras preparadas. Las longitudes coherentes de scattering de Co, Fe, Mg y H son 2.49, 9.45, 5.375 y -3.739 fm, respectivamente.

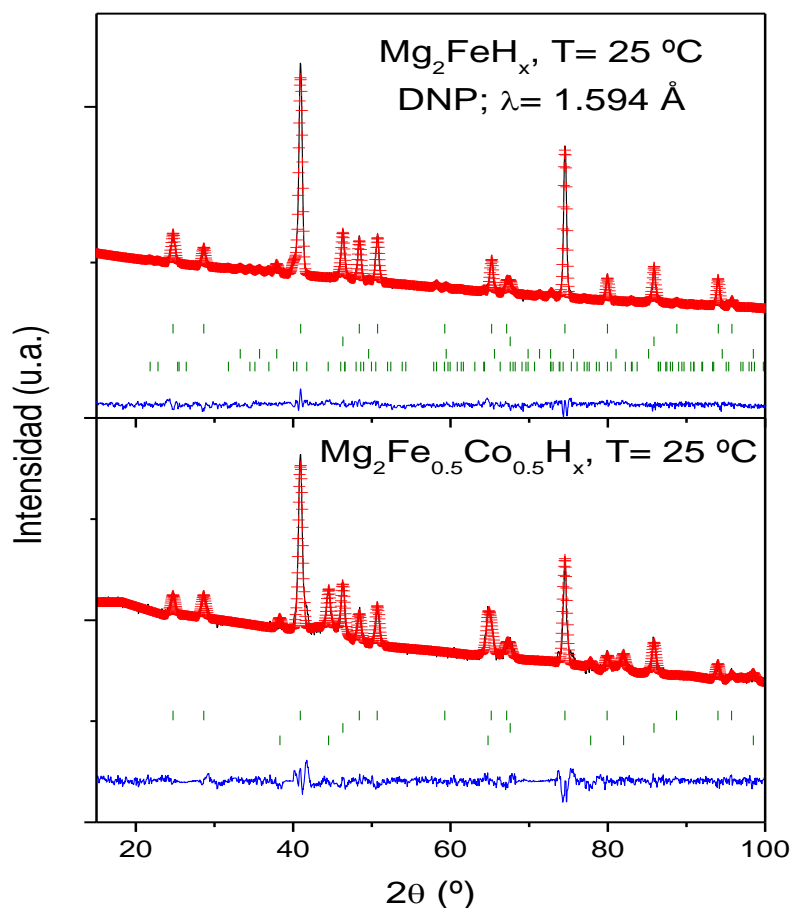


Figura V.10. Refinamiento Rietveld de Mg_2MH_x ($\text{M} = \text{Fe}$ y $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$) a partir de los datos de DNP a temperatura ambiente ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$). Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul). El incremento del fondo a bajos ángulos se debe a la difusión incoherente del hidrógeno ^1H . Las tres series de líneas corresponden a las posiciones permitidas por las reflexiones de Bragg para la fase principal, Mg, Fe (para $\text{M} = \text{Fe}$) o Co (para $\text{M} = \text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$).

La estructura de Mg_2MH_x ($\text{M} = \text{Fe}$ y $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$) se refinó en el grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$ (No. 225) a partir de datos de difracción de neutrones. La estructura cristalina de la subred del metal es de tipo fluorita. En este contexto, los cationes de Mg se sitúan en las posiciones $8c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), los cationes de (Fe,Co) en la posición $4a$ (0, 0, 0), y los átomos de hidrógeno (H1) se sitúan en la posición $24e$ (x, 0, 0). Los átomos de Mg se

encuentran localizados en las posiciones tetragonales T_d mientras que los átomos de (Fe,Co) están localizados en las posiciones octaédricas O_h . La Figura V.10 muestra la buena relación entre los patrones de neutrones observados y calculados a temperatura ambiente para los hidruros Mg_2MH_x ($M = Fe$ y $Fe_{0.5}Co_{0.5}$); se observan picos correspondientes a las fases MgH_2 y Fe o Co que no han reaccionado durante la síntesis. La Tabla V.2 resume los parámetros de red, los parámetros atómicos y de desplazamiento y los factores de discrepancia después de los refinamientos Rietveld de las estructuras cristalinas en estudio.

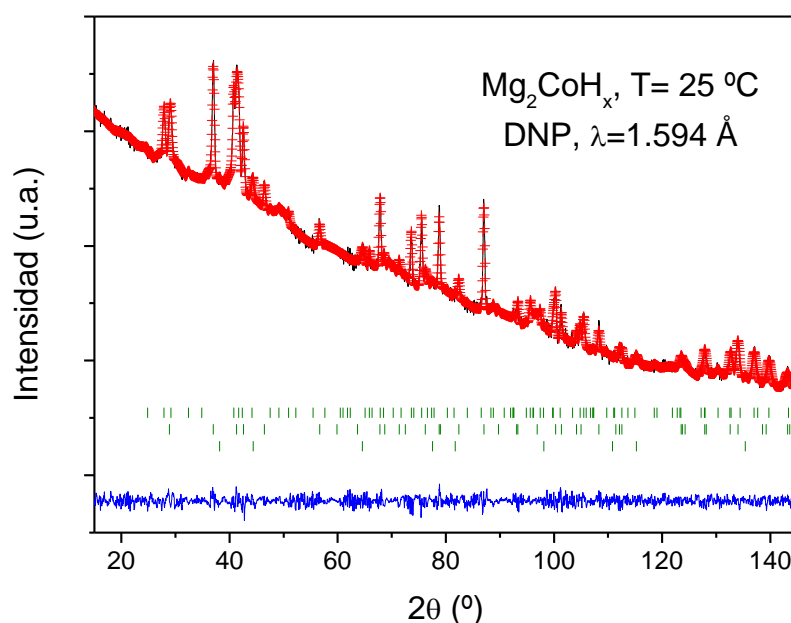


Figura V.11. Refinamiento Rietveld de Mg_2CoH_x a partir de los datos de DNP a temperatura ambiente ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$). Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul). El incremento del fondo a bajos ángulos se debe a la difusión incoherente del hidrógeno 1H . Las tres series de líneas correspondientes a las posiciones permitidas por las reflexiones de Bragg para la fase principal, MgH_2 y Co_3O_4 .

El análisis de los datos obtenidos del hidruro complejo Mg_2CoH_x confirma la estructura tetragonal tipo CaF_2 distorsionada en el grupo espacial $P4/nmm$ (No. 129); en este contexto, los dos tipos de átomos de Mg no-equivalentes se sitúan en las posiciones $2a$ ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 0$) y $2b$ ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$), respectivamente, los cationes de Co se sitúan en la posición $2c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, x$) y los dos tipos de átomos de hidrógeno no-equivalentes (H1 y H2) se sitúan en las posiciones $2c$ ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, x$) y $8j$ (x, x, z), respectivamente. La Figura V.11 muestra el buen acuerdo entre los patrones de neutrones observados y calculados a temperatura

ambiente para el hidruro Mg_2CoH_x ; se observan picos correspondientes a las fases MgH_2 y Co_3O_4 que no han reaccionado o se han formado durante la síntesis o la manipulación posterior de la muestra. La Tabla V.2 resume los parámetros de red, los parámetros atómicos y de desplazamiento y los factores de discrepancia después del refinamiento Rietveld de la estructura cristalina.

Tabla V.2. Parámetro de red, parámetros atómicos y de desplazamiento, factores de discrepancia para Mg_2MH_x (M= Fe, $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ y Co) en los grupo espaciales $Fm-3m$ (No. 225) y $P4/nmm$ (No. 129), de DNP a 25 °C.

| | Mg_2FeH_x | $\text{Mg}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{H}_x$ | | Mg_2CoH_x |
|---|---------------------------|---|--|---------------------------|
| | <i>Fm-3m</i> | | | <i>P4/nmm</i> |
| <i>a</i> (Å) | 6.4458(1) | 6.4479(1) | <i>a</i> (Å) | 4.4779(1) |
| <i>b</i> (Å) | <i>a</i> = | <i>a</i> = | <i>b</i> (Å) | <i>a</i> = |
| <i>c</i> (Å) | <i>a</i> = | <i>a</i> = | <i>c</i> (Å) | 6.6158(3) |
| <i>V</i> (Å ³) | 267.816(7) | 268.080(8) | <i>V</i> (Å ³) | 132.661(7) |
| <i>Mg</i> 8 <i>c</i> (1/4,1/4,1/4) | | | <i>Mg</i> 1 2 <i>a</i> (3/4,1/4,0) | |
| <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 0.41(2) | 1.35(1) | <i>Mg</i> 2 2 <i>b</i> (3/4,1/4,1/2) | |
| <i>f</i> _{occ} | 1.0 | 1.0 | <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 0.25(1) |
| <i>Fe/Co</i> 4 <i>a</i> (0,0,0) | | | <i>f</i> _{occ} (<i>Mg</i> 1/ <i>Mg</i> 2) | 1.0/1.0 |
| <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 0.17(1) | 0.45(1) | <i>Co</i> 2 <i>c</i> (1/4,1/4, <i>x</i>) | |
| <i>Fe/Co f</i> _{occ} | 1.0/0.0 | 0.86(1)/0.14(1) | <i>x</i> | 0.2556(6) |
| <i>H</i> 1 24 <i>e</i> (<i>x</i> ,0,0) | | | <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 0.35(4) |
| <i>x</i> | 0.2415(5) | 0.2404(1) | <i>f</i> _{occ} | 1.0 |
| <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 2.41(5) | 2.87(2) | <i>H</i> 1 2 <i>c</i> (1/4,1/4, <i>x</i>) | |
| <i>f</i> _{occ} | 1.0(1) | 0.98(1) | <i>x</i> | 0.4773(5) |
| Factores de discrepancia | | | <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 2.029(0) |
| χ^2 | 5.54 | 3.99 | <i>f</i> _{occ} | 1.0 |
| <i>R</i> _p (%) | 1.20 | 1.59 | <i>H</i> 1 8 <i>j</i> (<i>x</i> , <i>x</i> , <i>z</i>) | |
| <i>R</i> _{wp} (%) | 1.58 | 2.20 | <i>x</i> | 0.4943(4) |
| <i>R</i> _{exp} (%) | 0.68 | 1.10 | <i>z</i> | 0.2241(2) |
| <i>R</i> _I (%) | 5.50 | 8.66 | <i>B</i> _{iso} (Å ²) | 2.86(2) |
| | | | <i>f</i> _{occ} | 0.98(2) |
| | | | Factores de discrepancia | |
| | | | χ^2 | 1.53 |
| | | | <i>R</i> _p (%) | 0.68 |
| | | | <i>R</i> _{wp} (%) | 0.89 |
| | | | <i>R</i> _{exp} (%) | 0.72 |
| | | | <i>R</i> _I (%) | 10.7 |

Los parámetros de red de los hidruros Mg_2MH_x ($M = Fe$ y $Fe_{0.5}Co_{0.5}$) aumentan a medida que aumenta la cantidad de Co en las muestras. Esto se debe al mayor tamaño iónico del Co con respecto a los Fe reemplazado. Este efecto también puede observarse claramente en el incremento del volumen de la celda unidad al dopar al hidruro de Fe con Co. Los valores de los parámetros de red para los hidruros complejos se corresponden con los valores previamente reportados en la literatura^[29,33] (Mg_2CoH_5 : $a=b= 4.480 \text{ \AA}$, $c= 6.619 \text{ \AA}$; Mg_2FeH_6 : $a=b=c= 6.443 \text{ \AA}$). Los factores de ocupación del Co/Fe, así como los de los átomos de H, se refinaron con el fin de obtener la fórmula estequiométrica correcta para cada compuesto; dichos resultados se incluyen en la Tabla V.2. La cantidad máxima de Co que entra en Mg_2FeH_x es sólo de 0.14 debido al cambio de estructura cristalina entre Co y Fe, lo que la hace inestable. Los datos actuales de difracción de neutrones permiten refinar los parámetros de desplazamiento de los hidrógenos obteniendo valores razonables entre 2 y 3 \AA^2 . Después del refinamiento final, las fórmulas cristalográficas de los tres hidruros complejos son $Mg_2FeH_{6.00}$, $Mg_2Fe_{0.86}Co_{0.14}H_{5.88}$ y $Mg_2CoH_{4.92}$. Excepto la muestra $M = Fe$, los demás hidruros presentan vacantes de hidrógeno dado que los productos iniciales no hay reaccionado completamente. La Tabla IV.3 contiene las principales distancias interatómicas y ángulos de todas las muestras.

Tabla V.3. Principales distancias interatómicas (\AA) y ángulos ($^\circ$) seleccionados para Mg_2MH_x ($M = Fe, Fe_{0.5}Co_{0.5}$ y Co) de NPD a temperatura ambiente.

| | Mg_2FeH_x | $Mg_2Fe_{0.5}Co_{0.5}H_x$ | | Mg_2CoH_x |
|---|-------------|---------------------------|--------------------|-------------|
| <i>Distancias (\AA)</i> | | | | |
| <i>Mg-H1 (x12)</i> | 2.2796(8) | 2.2805(4) | <i>Mg1-H2 (x8)</i> | 2.1689(16) |
| <i>Fe-H (x6)</i> | 1.5567(3) | 1.5598(7) | <i>Mg2-H1 (x4)</i> | 2.2440(2) |
| | | | <i>Mg2-H2 (x8)</i> | 2.4170(15) |
| | | | <i>Co-H1</i> | 1.537(5) |
| | | | <i>Co-H2 (x4)</i> | 1.5792(19) |
| <i>Ángulos ($^\circ$)</i> | | | | |
| <i>Mg-H-Mg</i> | 177.24(4) | 176.873(3) | <i>Mg-H1-Mg</i> | 93.77(6) |

Es importante hacer notar un aumento gradual en las distancias de enlace, especialmente en las distancias promedio de $\langle M-H \rangle$ ($M = Fe, Fe_{0.5}Co_{0.5}$ y Co) y $\langle Mg-H \rangle$, que puede ser originado por la diferencia en las respectivas estructuras y en los tamaños atómicos de M . Todas las muestras presentan distancias de enlace que se asemejan a las mencionadas en la literatura (Mg_2FeH_6 : $\langle Fe-H \rangle = 1.5526 \text{ \AA}$; Mg_2CoH_5 : $\langle Co-H \rangle = 1.5634 \text{ \AA}$)^[29,33]

V.3.4. Conclusiones.

En el presente apartado de la Tesis se describe la preparación mediante un método de síntesis a alta presión de los hidruros complejos Mg_2MH_x ($M = Fe, Fe_{0.5}Co_{0.5}$ y Co) en un sólo paso utilizando una técnica de alta presión en un tiempo de reacción muy corto y con temperaturas moderadas. La caracterización estructural de los hidruros por difracción de neutrones en polvo ha sido posible a pesar del scattering incoherente del hidrógeno. La estructura cristalina de las muestras Mg_2MH_x ($M = Fe$ y $Fe_{0.5}Co_{0.5}$) corresponde a una estructura cúbica del tipo fluorita, definida en el grupo espacial $Fm-3m$; en cambio el hidruro Mg_2CoH_x presenta una estructura tipo tetragonal distorsionada tipo CaF_2 en el grupo espacial $P4/nmm$. El método de síntesis dio lugar a los hidruros complejos como fase mayoritaria con una alta cristalinidad, lo que permitió el estudio estructural de las muestras. El refinamiento de los factores de ocupación de los H condujo a valores próximos a los estequiométricos; los parámetros de desplazamiento de los hidrógenos presentan valores razonables entre 2 y 3 \AA^2 . Se produce un aumento gradual de las distancias promedio de enlace $\langle M-H \rangle$ y $\langle Mg-H \rangle$ que corresponde al cambio de la estructura cristalina, que pasa de cúbica para $M = Fe$ a tetragonal para $M = Co$.

V.4. Hidruros de $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ ($x=0, 0.25$ y 0.50).

V.4.1. Motivación.

Los compuestos ternarios con estructura perovskita ABX_3 han sido investigados exhaustivamente debido a su asombrosa variedad de propiedades; la mayoría son óxidos ($X=\text{O}$) para los que la cristalografía se ha estudiado a fondo en relación con sus propiedades. Mucho más escasos son los materiales de tipo perovskita que contienen iones hidrógeno en la subred X. Algunos de ellos, que se han descrito recientemente, son hidruros ternarios y han atraído inmediatamente, la atención de la comunidad de las tecnologías sostenibles^[34], ya que pueden ser utilizados como materiales para el almacenamiento de hidrógeno. En particular, los hidruros ternarios formados entre el magnesio y los elementos alcalinos son concretamente buenos candidatos para el almacenamiento de hidrógeno en sistemas avanzados, debido a su ligero peso y su bajo costo^[35]. Es de esperar que los hidruros de tipo perovskita, compuestos por elementos ligeros, presenten cerca del doble de la densidad energética que los hidruros convencionales basados en las aleaciones de LaNi_5 .

Los hidruros tipo perovskita se formulan como ABH_3 , donde A y B son cationes monovalentes y divalentes, respectivamente^[36-38]. De este modo, la mayoría de los hidruros tipo perovskita están compuestos principalmente por elementos del grupo 1A (alcalinos) y elementos del grupo 2A (alcalinotérreos) de la tabla periódica. En los hidruros tipo perovskita con base de magnesio, AMgH_3 ($A= \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), se han identificado los principales tipos de distorsiones estructurales descritos para los óxidos tipo perovskita^[39]. Por ejemplo, NaMgH_3 ^[40] tiene una estructura perovskita ortorrómbica análoga a la del tipo GdFeO_3 (grupo espacial $Pnma$) que es común en los óxidos tipo perovskita con un factor de tolerancia bajo. A lo largo de la serie de hidruros NaMgH_3 , KMgH_3 y RbMgH_3 ^[41-43] se observa una distorsión estructural progresiva; NaMgH_3 es ortorrómbica, como se ha mencionado previamente, KMgH_3 se ha obtenido con una estructura perovskita cúbica ideal, mientras que RbMgH_3 tiene una estructura hexagonal no-ferroeléctrica $P6_3/mmc$, del mismo tipo visto en algunos óxidos con un factor de tolerancia alto^[44].

El procedimiento habitual para preparar hidruros metálicos es mediante la hidrogenación de aleaciones metálicas; por ejemplo, muestras intermetálicas de TiFe_1 .

xM_x ($M = \text{Co, Ni o Al}$, $x \leq 0.5$) se prepararon en un horno de arco bajo una atmósfera de argón y posteriormente se hidrogenaron mediante una exposición a 5.0 MPa de H_2 durante varios ciclos, a temperatura ambiente^[45]. Un método tradicional alternativo, es la síntesis mecanoquímica por alta energía mediante molienda de bolas bajo una atmósfera de H_2 , pero presenta varias desventajas como:

- i) La muestra puede ser fácilmente contaminada por las bolas de acero.
- ii) La muestra puede ser fácilmente oxidada en aire.
- iii) Los tiempos de reacción generalmente son muy largos.
- iv) Las muestras obtenidas muestran una cristalización estructural pobre, que los hace no aptos para una caracterización estructural completa.

En cuanto al NaMgH_3 y los hidruros relacionados se han sintetizado por el calentamiento de mezclas compuestas de NaH y Mg (o MgH_2) en una relación molar $\text{Na:Mg} = 1:1$ ^[34,40,46]. Los hidruros ternarios se obtienen por métodos de sinterización o de fusión a temperaturas inferiores a 500 °C (normalmente se expanden entre los 400 y 480°C) y a presiones de hidrógeno entre 10 y 200 bares^[37,40,47,48].

La síntesis bajo alta presión en estado sólido es una técnica poderosa y efectiva para explorar nuevos compuestos en una gran diversidad de campos de la investigación. Dentro del campo de los materiales para el almacenamiento de hidrógeno, este método de síntesis está siendo utilizado actualmente para obtener nuevos hidruros como un enfoque diferente al de los métodos tradicionales^[49]. El objetivo de este estudio fue investigar la formación de NaMgH_3 bajo condiciones de presión hidrostática a temperaturas moderadas, así como la formación de nuevos derivados mediante sustitución de Li , con una composición nominal $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ ($x = 0, 0.25$ y 0.5). La sustitución de Li por Na debe ser previsiblemente ventajosa aumentando la capacidad de almacenamiento de hidrógeno del material de partida^[50,51] debido a que:

- i) El Li es más ligero que Na , por lo que la cantidad de hidrógeno por masa de hidruro mejora.
- ii) La estabilidad de la perovskita de Li es más baja, por lo que la desorción de hidrógeno procede a temperaturas inferiores.

En este apartado se describe un estudio exhaustivo de la estructura cristalina mediante difracción de neutrones y un análisis térmico de los hidruros $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ ($x = 0, 0.25$ y 0.5) preparados por el mencionado método de alta presión.

V.4.2. Síntesis de los materiales.

Las muestras policristalinas de composición nominal $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ ($x = 0, 0.25$ y 0.5) se prepararon a partir de las mezclas estequiométricas de MgH_2 , NaH y LiH . Los reactivos se mezclaron y molieron íntimamente dentro de una caja de guantes bajo una atmósfera de nitrógeno seco. Esta mezcla se introdujo en una cápsula de oro (8 mm de diámetro y 10 mm de longitud), que se selló dentro de la caja de guantes bajo una atmósfera de nitrógeno e inmediatamente se emplazó en un cilindro de grafito que actúa como elemento calefactor (10 mm de diámetro interno).

La reacción se llevó a cabo en una prensa de pistón-cilindro (Rockland Research Co.) a una presión (2 GPa) y una temperatura de reacción moderadas (750 °C), para tiempos de reacción cortos que no alcanzan 1 hora. La rampa de calentamiento del material es muy rápida, cerca de 150 °C min⁻¹, alcanzando los 750 °C en aproximadamente 5 minutos. A continuación, los productos se enfriaron rápidamente bajo presión (quenching): la muestra se enfrió desde 750 °C hasta temperatura ambiente en cuestión de segundos. Las condiciones de síntesis óptimas se hallaron después de realizar varios experimentos en diferentes condiciones (temperatura, materiales de partida, etc.).

V.4.3. Estructura cristalina.

Los patrones de difracción de rayos x de los hidruros $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ muestran unas reflexiones finas y bien definidas, como se ilustran en la Figura V.12. Las muestras que se presentan en polvo exhiben una alta cristalinidad, en comparación con los compuestos obtenidos por el método tradicional de molienda de bolas. Esta característica es importante con el fin de poder determinar la naturaleza y la proporción de las diferentes fases presentes en los patrones, que se refinaron por el método Rietveld; también va a servir para definir algunas peculiaridades estructurales de los compuestos. Los picos de difracción de MgH_2 y MgO , con los símbolos \blacklozenge y \circ en la Figura V.12, respectivamente, se han detectado en las muestras con composición nominal $x = 0.25$ y 0.5 , debido a que no han reaccionado o se han formado durante la síntesis. El exceso de Li que debería haber no se observa por difracción de rayos x, probablemente debido a que se encuentra presente como una fase amorfa.

En el patrón de NaMgH_3 , las reflexiones de Bragg se identificaron como las pertenecientes a una estructura distorsionada tipo perovskita. Estos picos corresponden a la estructura de la fase principal y se desplazan a mayores ángulos de difracción a medida que los átomos de Na son sustituidos por átomos de Li (recuadro superior de la Figura V.12). Este desplazamiento se debe al menor tamaño de los cationes de Li, lo que confirma inicialmente la incorporación de dichos iones en la estructura cristalina de la perovskitas.

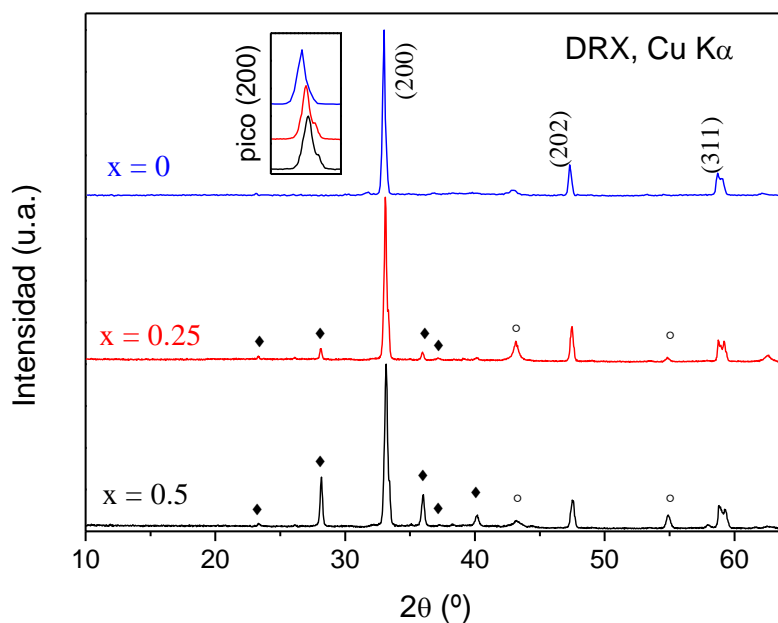


Figura V.12. Patrones de difracción de rayos x de los hidruros $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ preparados por técnicas de alta presión. Los picos indexados corresponden a ♦ MgH_2 y ○ MgO .

Con el fin de llevar a cabo un estudio estructural más preciso y poder identificar, localizar y cuantificar los átomos ligeros (como H y Li), se realizó una investigación mediante difracción de neutrones en polvo a temperatura ambiente para todas las muestras preparadas. Las longitudes coherentes de scattering de Na, Li, Mg y H son 3.63, -1.90, 5.375 y -3.739 fm, respectivamente.

La difracción de neutrones en los hidruros (en vez de en compuestos deuterados) es posible hoy en día debido a la disponibilidad de unas mejores instalaciones, con flujo suficiente. Henry y Weller han demostrado las posibilidades y los límites de la difracción de neutrones en ^1H (protio) con mucho detalle^[52-54]. A pesar del scattering incoherente del H, se recogieron buenos patrones de difracción de neutrones en el

presente caso, mostrando una excelente cristalinidad de las muestras. El análisis de los datos obtenidos confirma la estructura tipo perovskita de los hidruros $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ en el grupo espacial $Pnma$ (No. 62), que corresponde al tipo GdFeO_3 que está distorsionado ortorrómbicamente. En este contexto, los cationes Na y Li se sitúan en las posiciones $4c$ ($x, \frac{1}{4}, z$), los cationes de Mg en la posición $4b$ ($0, 0, \frac{1}{2}$), y los dos tipos de átomos de hidrógeno no-equivalentes (H1 y H2) se sitúan en las posiciones $4c$ ($x, \frac{1}{4}, z$) y $8d$ (x, y, z) respectivamente.

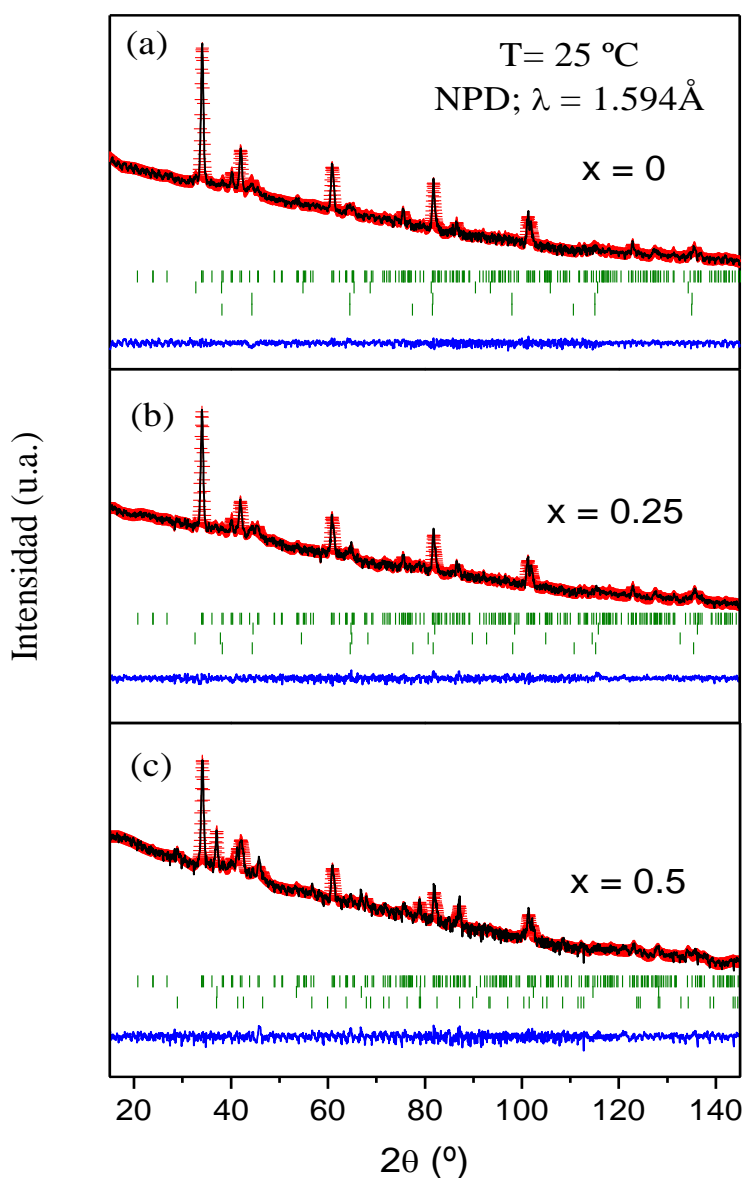


Figura V.13. Refinamiento Rietveld de $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ ($x=0, 0.25$ y 0.50) a partir de los datos de DNP a temperatura ambiente ($\lambda=1.594 \text{ \AA}$). Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul). El incremento del fondo a bajos ángulos se debe a la difusión incoherente del hidrógeno ^1H . Las tres series de líneas correspondientes a las posiciones permitidas por las reflexiones de Bragg para la fase principal, MgH_2 y MgO .

La Figura V.13 muestra la buena relación entre los patrones de neutrones observados y calculados a temperatura ambiente para los hidruros $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$; la Tabla V.4 resume los parámetros de red, los parámetros atómicos y de desplazamiento y los factores de discrepancia después de los refinamientos Rietveld de las estructuras cristalinas.

Tabla V.4. Parámetro de red, parámetros atómicos y de desplazamiento para $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ en un grupo especial ortorrómbico $Pnma$ (no. 62), de DNP a 295 K. Na, Li se sitúan en la posición 4c ($x, \frac{1}{4}, z$), Mg en 4b ($0, 0, \frac{1}{2}$), H1 en 4c ($x, \frac{1}{4}, z$) y H2 en la posición 8d (x, y, z).

| Composición nominal | $x=0$ | $x=0.25$ | $x=0.5$ |
|--|------------|---------------------|---------------------|
| a (Å) | 5.4651(6) | 5.4656(5) | 5.460(1) |
| b (Å) | 7.7026(9) | 7.7024(8) | 7.698(2) |
| c (Å) | 5.4135(6) | 5.4065(6) | 5.399(1) |
| V (Å ³) | 227.88(4) | 227.61(4) | 226.96(9) |
| Na/Li 4c ($x, 1/4, z$) | | | |
| x | 0.0154(4) | 0.0169(5) | 0.0121(1) |
| z | -0.0084(5) | 0.0000(6) | -0.003(1) |
| B_{iso} | 2.31(2) | 2.53(4) | 1.01(6) |
| $Na/Li f_{occ}$ | 1.0 | 0.962(1) / 0.038(1) | 0.824(1) / 0.176(1) |
| Mg 4b ($0, 0, 1/2$) | | | |
| B_{iso} | 0.843(8) | 0.43(1) | 1.43(3) |
| f_{occ} | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| H1 4c ($x, 1/4, z$) | | | |
| x | 0.4677(4) | 0.4808(6) | 0.499(1) |
| z | 0.0808(3) | 0.0845(4) | 0.0878(5) |
| B_{iso} | 2.56(3) | 2.18(6) | -0.11(7) |
| f_{occ} | 1.0 | 0.708(2) | 0.568(2) |
| H2 8d (x, y, z) | | | |
| x | 0.2858(2) | 0.2912(2) | 0.3014(4) |
| y | 0.0367(1) | 0.0367(1) | 0.0311(3) |
| z | 0.7119(2) | 0.7136(2) | 0.7061(4) |
| B_{iso} | 2.34(2) | 1.77(2) | 3.24(5) |
| f_{occ} | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Factores de discrepancia | | | |
| χ^2 | 2.65 | 2.20 | 3.03 |
| R_p (%) | 1.33 | 1.19 | 1.35 |
| R_{wp} (%) | 1.76 | 1.54 | 1.80 |
| R_{exp} (%) | 1.10 | 1.06 | 1.04 |
| R_I (%) | 8.62 | 8.61 | 11.3 |

Los parámetros de red de los hidruros $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ disminuyen a medida que aumenta la cantidad de Li en las muestras, como se muestra en la Figura V.14.a, observándose la contracción más pronunciada a lo largo del eje c. Esto se debe al menor tamaño iónico del Li^+ con respecto a los iones Na^+ reemplazados. Este efecto también puede observarse claramente en la reducción del volumen de la celda unidad a lo largo de la serie (Figura V.14.b). Los factores de ocupación del Na/Li, así como los de los átomos de H, se refinaron en orden de obtener la fórmula estequiométrica correcta para cada compuesto; dichos resultados se incluyen en la Tabla V.4. Después del refinamiento final, las fórmulas cristalográficas de los tres hidruros ternarios son $\text{NaMgH}_{3.0}$, $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{MgH}_{2.73}$ y $\text{Na}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MgH}_{2.58}$. La deficiencia de hidrógeno que se ha encontrado en las muestras con Li en la estructura se puede deber a la desorción de H de las muestras después de su síntesis. El máximo contenido de Li localizado en las muestras fue de 0.18 (para el hidruro con composición nominal $x=0.5$), lo que indica la dificultad para poder introducir los átomos de Li en el sistema.

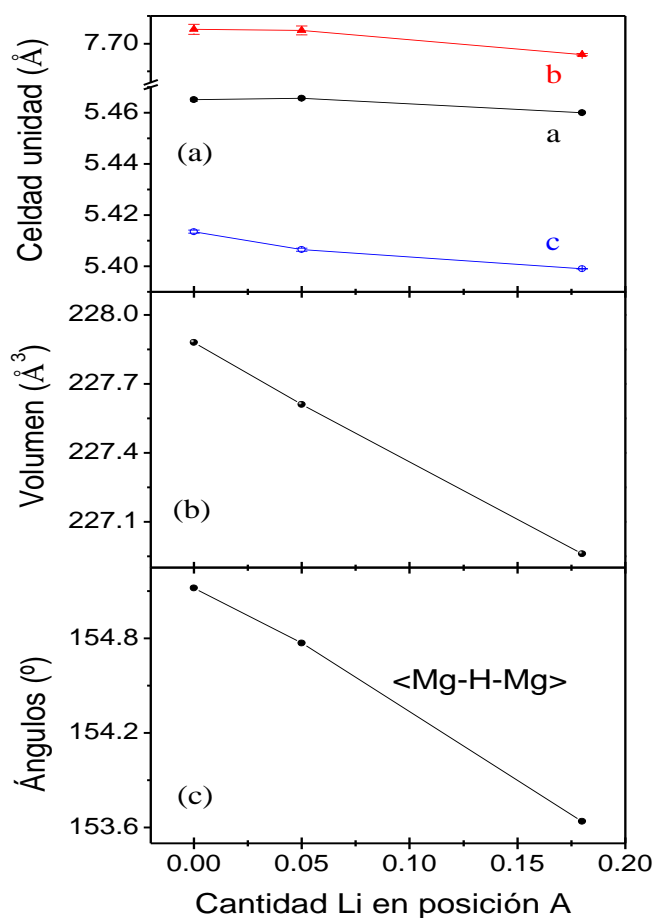


Figure V.14. Variación de (a) los parámetros de celda unidad, (b) el volumen de la celda y (c) el giro del ángulo $\langle \text{Mg-H-Mg} \rangle$ para $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ en función de la cantidad real de Li en la posición A de la perovskita.

La Tabla V.5 contiene las principales distancias interatómicas y ángulos de todas las muestras. Los octaedros MgH_6 mantienen una configuración casi ideal, con una longitud de enlace $\langle \text{Mg-H} \rangle$ similar, manifestando un giro de las unidades MgH_6 que conduce a un entorno cuboctaédrico distorsionado para los cationes Na^+/Li^+ . El mecanismo de distorsión se debe al giro de los octaedros MgH_6 que esencialmente son rígidos; esta distorsión se produce cuando el catión de la posición A es demasiado pequeño para el hueco de coordinación 12 en la estructura cubica de la perovskita. El ángulo de giro ($\langle \text{Mg-H-Mg} \rangle$) disminuye a medida que aumenta x , como se muestra en la Figura V.14.c; desde los 155.12° en el NaMgH_3 pasa a 153.64° en $\text{Na}_{0.82}\text{Li}_{0.18}\text{MgH}_{2.58}$, lo que indica una mayor distorsión en la estructura cuando el Li se introduce en la posición A de la perovskita.

Tabla V.5. Principales distancias interatómicas (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados para $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ de DNP a temperatura ambiente.

| Composición nominal | $x=0$ | $x=0.25$ | $x=0.5$ |
|---|-----------|-----------|------------|
| <i>Distancias (Å)</i> | | | |
| (Na/Li) - H1 | 2.519(3) | 2.576(5) | 2.703(6) |
| - H1 | 2.329(3) | 2.255(4) | 2.244(6) |
| (Na/Li) - H2 (x2) | 2.679(2) | 2.710(3) | 2.791(5) |
| - H2 (x2) | 2.342(2) | 2.357(2) | 2.316(4) |
| - H2 (x2) | 2.735(2) | 2.704(3) | 2.645(4) |
| $\langle \text{Na/Li} - \text{H} \rangle$ | 2.545 | 2.547 | 2.556 |
| Mg - H1 (x2) | 1.9826(5) | 1.9820(6) | 1.9823(8) |
| Mg - H2 (x2) | 1.958(1) | 1.987(1) | 2.001(1) |
| - H2 (x2) | 1.971(1) | 1.944(1) | 1.937(2) |
| $\langle \text{Mg} - \text{H} \rangle$ | 1.971 | 1.971 | 1.973 |
| <i>Ángulos ($^\circ$)</i> | | | |
| Mg-H1-Mg | 152.43(3) | 152.61(3) | 152.29(6) |
| Mg-H2-Mg (x2) | 156.44(4) | 155.85(5) | 154.31(10) |
| $\langle \text{Mg-H-Mg} \rangle$ | 155.12 | 154.77 | 153.64 |

Es importante comparar la descripción actual de la estructura cristalina del NaMgH_3 con las que se realizaron con anterioridad. Bouamrane et al^[40] describió para el hidruro NaMgH_3 unos octaedros MgH_6 muy distorsionados, con distancias individuales del Mg-H2 de 2.237 Å y 1.7521 Å; en cambio, los datos obtenidos en este estudio por difracción de neutrones (Tabla V.5) muestran octaedros mucho más regulares con distancias Mg-H2 de 1.958(1) Å y 1.971(1) Å. A lo largo de la serie $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ se observa una distorsión progresiva del octaedro MgH_6 , obteniendo distancias de enlace Mg-H2 de 2.001(1) Å y 1.937(2) Å para $x=0.5$ (composición nominal), como consecuencia de la distorsión estructural inducida por la incorporación de Li dentro de la estructura cristalina. Ikeda et al^[55] describen unos factores de desplazamiento extremadamente altos para los átomos de hidrógeno cercanos a 5.0 Å²; los datos actuales de difracción de neutrones permiten refinar estos parámetros, obteniendo valores razonables entre 2 y 3 Å² (Tabla V.4). Como se observó previamente^[40,55], los factores de desplazamiento del Mg adquieren valores moderados en torno a 0.8 Å².

En los hidruros tipo perovskita ABH_3 , el factor de tolerancia se ha utilizado para predecir los tipos de estructuras asumiendo un tamaño constante de los iones H^- , por ejemplo, 1.3 Å o 1.4 Å^[37,40]. Aunque esta hipótesis generalmente es válida para los óxidos, para los hidruros, en cambio es bastante problemática. A diferencia de los iones O^{2-} o los aniones haluros, que usualmente asumen radios casi constantes, los hidruros presentan un carácter difuso y no-esférico de la distribución de los electrones alrededor del protón. En los hidruros tipo perovskita AAeH_3 (Ae= ion alcalinotérreo), el radio del anión H^- (número de coordinación= 6) se puede predecir a partir del enlace Mg-H, tanto de la posición octaédrica B como de la posición cubooctaédrica A^[56], pero no hay una relación constante de tamaño para las diferentes especies de cationes. Por ejemplo, de la distancia $\langle\text{Mg-H}\rangle$ observada para NaMgH_3 de 1.971 Å, se obtiene un tamaño de H^- de 1.25 Å, asumiendo un radio iónico para (^{VI}Mg²⁺) de 0.72 Å^[57]. Sin embargo, a partir del promedio de las distancias $\langle\text{Na-H}\rangle$ que es 2.545 Å se obtiene un tamaño para H^- de 1.37 Å, asumiendo un radio iónico para (^{VIII}Na⁺) de 1.18 Å. Este gran tamaño del anión H^- derivado del enlace Na-H se puede explicar presumiblemente mediante el giro poliédrico. La Figura V.15 muestra una vista de la estructura cristalina de los hidruros tipo perovskita con distorsión ortorrómbica, $Pnma$.

Por otra parte, como el factor de tolerancia (t) es un parámetro geométrico basado en esferas rígidas de radio constante, en el caso de los hidruros se debe considerar

también la polarización de H^- y la covalencia del enlace M-H. Utilizando un radio constante para H^- de 1.3 Å, se determinó que el factor de tolerancia para $NaMgH_3$ es $t=0.87$. A medida que se reemplaza Li por Na, el factor de tolerancia va decreciendo. Cuando se tiene en cuenta el efecto covalente en la longitud de enlace más corta del Li-H, el factor de tolerancia será incluso menor, reduciendo la estabilidad de la perovskita. En realidad, no se ha encontrado ninguna estructura tipo perovskita para el sistema Li-Mg-H ($t=0.77$) aunque el presente estudio demuestra una incorporación de Li máxima de 0.18 átomos por fórmula unidad para la composición nominal $x=0.5$. De hecho, la estructura cristalina del hipotético hidruro de $LiMgH_3$ se predijo a base de cálculos ab-initio^[51], y se encontró que la disposición más estable es la estructura trigonal tipo $LiTaO_3$ (grupo espacial $R3c$), que contiene octaedros altamente distorsionados.

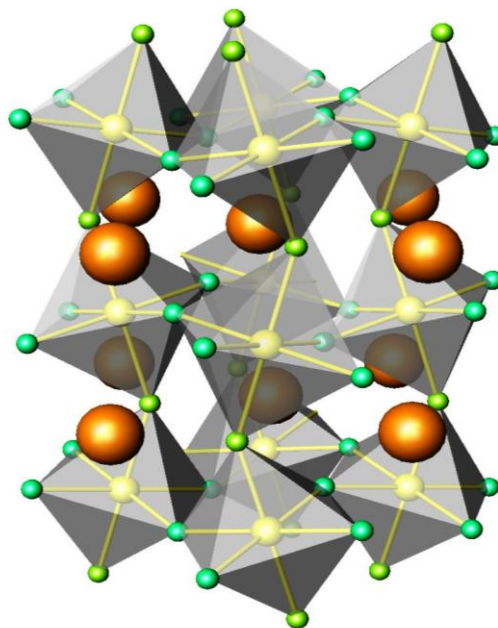


Figura V.15. Vista de la estructura cristalina de los hidruros tipo perovskita con distorsión ortorrómbica, $Pnma$.

V.4.4. Análisis térmico.

La estabilidad térmica se estudió mediante el registro de las curvas termogravimétricas, con el fin de determinar el contenido de hidrógeno y la temperatura de desorción de las muestras. Las medidas se realizaron en un flujo reductor de H_2/N_2 (5%/95%). La cantidad de hidrógeno desorbido se calcula siempre,

a partir de la pérdida de peso entre el peso inicial de la muestra a temperatura ambiente y el peso de la muestra en el mínimo del pico endotérmico, que corresponde a la pérdida de peso de mayor tasa. La Figura V.16 muestra las curvas termogravimétricas normalizadas para todas las muestras preparadas. Es posible determinar un valor aproximado de la temperatura de desorción de hidrógeno a partir de la primera derivada de las curvas. La Tabla V.6 resume las temperaturas de desorción obtenidas a partir de las curvas termogravimétricas de todas las muestras, que se encuentran en el rango de temperaturas de 413 y 435 °C.

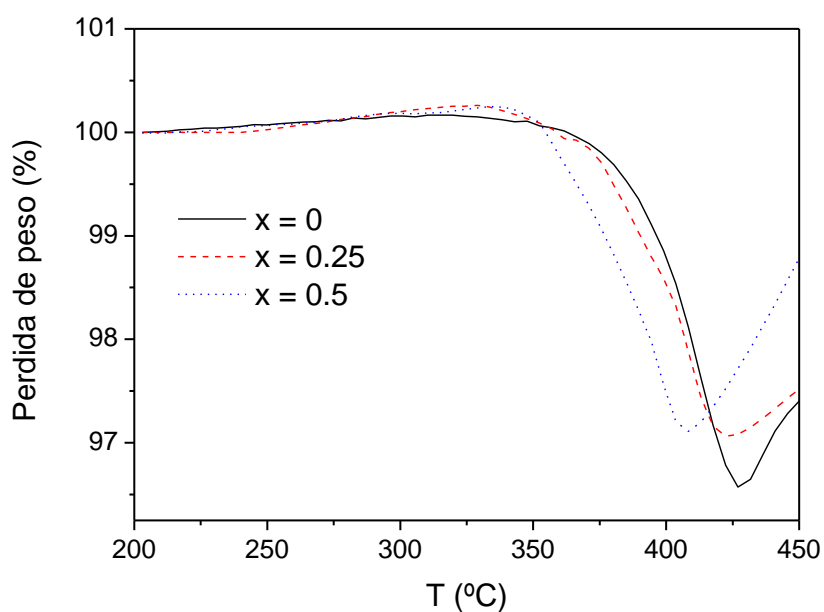


Figura V.16. Curvas de análisis termogravimétrico para $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$, obtenidas bajo un flujo de H_2/N_2 (5%/95%).

Es importante destacar que la temperatura de desorción disminuye a lo largo de la serie a medida que los iones Li son introducidos en los compuestos: este factor está, sin duda, relacionado con la baja estabilidad de estos hidruros debido a que al incorporar Li en la posición A el factor de tolerancia de la estructura perovskita disminuye. De hecho, mediante un planteamiento teórico^[38] se descubrió que cuando el Li sustituye al Na en NaMgH_3 , se reduce linealmente la entalpía de reacción de deshidrogenación y puede resultar un cambio favorable en las propiedades termodinámicas. El cálculo obtenido sugiere que la sustitución de Li en NaMgH_3 puede resultar una modificación

productiva para el almacenamiento en aplicaciones integradas de hidrógeno, lo que se encuentra en la línea de los resultados actuales.

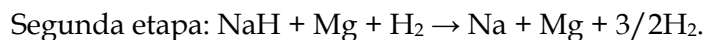
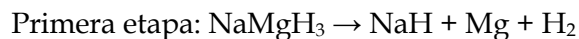
La Tabla V.6 también muestra la cantidad de hidrógeno desorbido que corresponde a la capacidad de hidrógeno que posee cada muestra. Los valores de la pérdida de hidrógeno se encuentran entre 1.39 y 1.76 átomos de H/fórmula, en comparación con los 3 átomos de H/fórmula ideales. Esta diferencia se atribuye al hecho de que la descomposición de los compuestos en sus elementos químicos^[47] (Na, Li y Mg) viene acompañada, casi en paralelo, de una posterior oxidación de los mismos a los correspondientes óxidos, incluso en presencia de una flujo reductor $\text{H}_2(5\%)/\text{N}_2$. Esto se debe a que el equipo de análisis termogravimétrico (ATG) no está perfectamente sellado, es decir, no es completamente estanco. La oxidación, que ocurre a temperaturas elevadas (por encima de 400-425 °C), se observa claramente en las curvas de la Figura V.16 como una ganancia de peso continuada que probablemente se encuentre superpuesta con la liberación de H, enmascarando de esta forma el valor neto de la capacidad de hidrógeno.

Tabla V.6. Temperaturas de desorción y cantidad de hidrógeno desorbido para $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$

| <i>Composición nominal</i> | <i>x= 0</i> | <i>x= 0.25</i> | <i>x= 0.5</i> |
|---------------------------------------|-------------|----------------|---------------|
| <i>Pérdida de H (at./formula)</i> | 1.76 | 1.41 | 1.39 |
| <i>H (%p/p)</i> | 3.41 | 2.95 | 2.82 |
| <i>T desorción (°C)</i> | 435 | 427 | 413 |

Para confirmar los datos de ATG se recurrió a la calorimetría diferencial de barrido (CDB) para poder observar la transición de fase relacionada con la deshidrogenación térmica de las muestras. Para evitar la oxidación de las muestras se utilizó un flujo reductor de H_2/N_2 (5%/95%). La Figura V.17 ilustra la curva para la perovskita de composición nominal $x= 0.25$, en la que aparece un pico endotérmico que se encuentra asociado con la desorción de hidrógeno de las muestras. La temperatura de desorción o descomposición obtenida mediante las curvas de calorimetría se halla próxima a los

420 °C. La desorción se llevó a cabo en dos etapas como previamente había descrito Ikeda et al^[55]:



En este caso la primera etapa ocurre a 417.82 °C, mientras que la descomposición final del hidruro transcurre a 426.92 °C. Las temperaturas de desorción observadas en las curvas termogravimétricas (Tabla V.6) se encuentran en concordancia con los valores obtenidos en los experimentos de calorimetría.

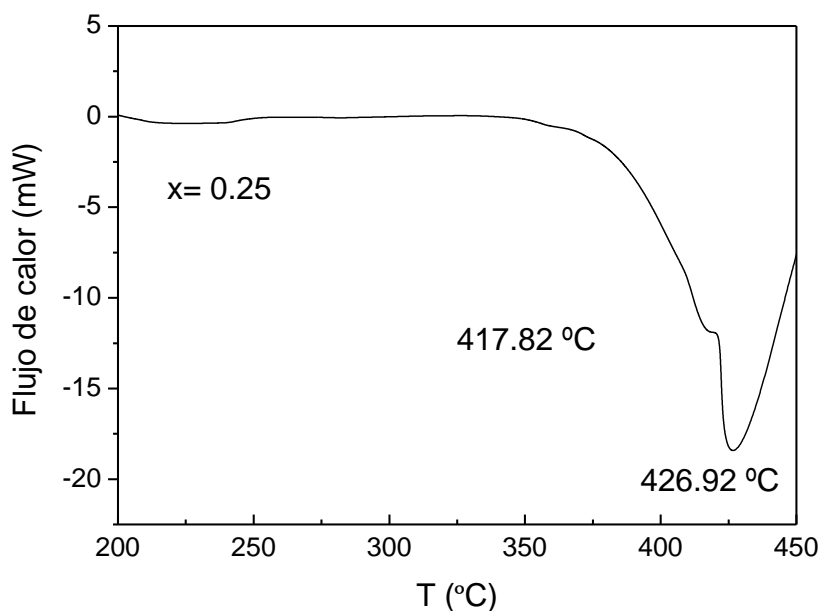


Figura V.17. Curva de calorimetría para $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ (composición nominal, $x = 0.25$) , obtenidas bajo un flujo de H_2/N_2 (5%/95%).

V.4.5. Conclusiones.

En el presente apartado de la Tesis se describe la preparación, mediante un procedimiento original de síntesis, de los hidruros ternarios $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ en un solo paso utilizando una técnica de alta presión en un tiempo de reacción muy corto y con temperaturas moderadas. Por medio de este método de alta presión se obtienen muestras bien cristalizadas, en comparación con los compuestos obtenidos mediante la

técnica tradicional de molienda de bolas, como se pudo observar en el apartado anterior.

La caracterización estructural de los hidruros por difracción de neutrones en polvo ha sido posible a pesar del scattering incoherente del hidrógeno. La estructura cristalina de todas las muestras corresponde a una superestructura de perovskita ortorrómbica, definida en el grupo espacial *Pnma*. A medida que se introduce Li en el sistema, los parámetros de red disminuyen, el giro del ángulo aumenta y los octaedros MgH_6 se distorsionan más, debido al menor tamaño iónico de Li^+ frente al Na^+ , que originan una perovskita más distorsionada y menos estable. Las temperaturas de desorción de hidrógeno, que se han determinado mediante el análisis gravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido, se encuentran en el rango de 413-435 °C; la temperatura de descomposición decrece a medida que se introduce Li en la estructura, debido a la menor estabilidad estructural de las perovskitas que contienen Li.

Referencias.

- [1] S. Orimo, H. Fujii, K. Ikeda, *Acta Mater.* **45** (1997) 331–341.
- [2] M. Herrich, N. Ismail, J. Lyubia, A. Pratt, O. Gutfleisch, *Mater. Sci. Eng. B* **108** (2004) 28–32.
- [3] G. Liang, *J. Alloys Compd.* **370** (2004) 123
- [4] Q. Li, J. Liu, K.C. Chou, G.W. Lin, K.D. Xu, *J. Alloys Compd.* **466** (2008) 146–152.
- [5] H.Y. Shao, T. Liu, Y.T. Wang, H.R. Xu, X.G. Li, *J. Alloys Compd.* **465** (2008) 527–533.
- [6] I.G. Fernandez, G.O. Meyer, F.C. Gennari, *J. Alloys Compd.* **464** (2008) 111–117.
- [7] J.A. Puszkiel, P.A. Larochette, F.C. Gennari, *J. Alloys Compd.* **463** (2008) 134–142.
- [8] B. Peng, J. Chen. *Coordin. Chem. Rev.* **253** (2009) 2805–2813.
- [9] Z. Grava, M.H. Mintz, G. Kimmel, Z. Hadari, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3595.
- [10] P. Zolliker, K. Yvon, J.D. Jorgensen, F. Rotella, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3590.
- [11] J.J. Reilly, R.H. Wiswall. *Inorg. Chem.* **7** (1968) 2254–2256.
- [12] E. Akiba, K. Nomura, S. Ono, S. Suda. *Int. J. Hydrogen Energy* **7** (1982) 787–791.
- [13] E. Akiba, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **4** (1999) 267–272
- [14] J. Huot, G. Liang, R. Schulz, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **72** (2001) 187–195.
- [15] Y. Kojima, Y. Kawai, *Chem. Commun.* (2004) 2210–2211.
- [16] H.G. Schimmel, M.R. Johnson, G.J. Kearley, A.J. Ramirez-Cuesta, J. Huot, F.M. Mulder, *J. Alloy. Compd.* **393** (2005) 1–4.
- [17] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), pp. 7188–7194.
- [18] Z.N. Li, X.P. Liu, L.J. Jiang, S.M. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy.* **32 (12)** (2007), pp. 1869–1874.
- [19] P. Selvam, K. Yvon, *Int. J. Hydrogen Energy.* **16 (9)** (1991) 615–617.
- [20] X.F. Liu, Y.F. Zhu, L.Q. Li. *Int. J. Hydrogen Energy.* **32 (13)** (2007) 2450–2454.
- [21] M. Jurczyk, L. Smardz, I. Okonska, E. Jankowska, M. Nowak, K. Smardz. *Int. J. Hydrogen Energy.* **33 (1)** (2008) 374–380.
- [22] J. Zhang, D.W. Zhou, L.P. He, P. Peng, J.S. Liu. *J. Phys. Chem. Solids* **70** (2009) 32–39
- [23] J. Hout, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz. *Journal of Alloys and Compounds.* **293** (1999) 495–500.
- [24] P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy and V. Srinivasan. *Int. J. Hydrogen Energy.* **13 (12)** (1988) 749–759.
- [25] P. Selvam, B. Viswanathan, C.S. Swamy and V. Srinivasan. *Int. J. Hydrogen Energy.* **13** (1988) 87–94.

- [26] M.Y. Song, E.I. Inavov, B. Darriet, M. Pezat, P. Hagenmuller. *Int. J. Hydrogen Energy*. **10** (3) (1985) 169-178.
- [27] K. Yvon, J. Schefer, F. Stucki, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2776.
- [28] J.J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Scherfer, M. Gubelmann, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1953
- [29] P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4177
- [30] J.J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon y P. Fisher, H. Schefer, M. Gunerlmanr and A.F. Williams, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1319.
- [31] M.Y. Song, E. Ivanov, B. Darriet, M. Pezat y V. Hagenmuller, *Int. J. Hydrogen Energy* **10** (1985) 169.
- [32] E. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov y V. Boldyrev, *J. Less-Common Met.* **131** (1987) 25.
- [33] J. Zhang, D.W. Zhou, P. Peng, J.S. Liu. *Physica B* **403** (2008) 4217.
- [34] E. Rönnebro, D. Noréus, K. Kadir, A. Reiser, B. Bogdanovic. *J Alloys Compd.* **299** (1-2) (2000) 101-106.
- [35] H. Fujii, T. Ichikawa. *Physica B.* **383** (2006) 45.
- [36] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen. *J Alloys Compd.* **307** (1,2) (2000) 157.
- [37] F. Gingl, T. Vogt, E. Akiba, K. Yvon. *J Alloys Compd.* **282** (1999) 125.
- [38] B. Bertheville, T. Herrmannsdörfer, K. Yvon. *J Alloys Compd.* 325 (2001) L13.
- [39] K. Komiya, N. Morisaku, R. Rong, Y. Takahashi, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga. *J Alloys and Compd.* **453** (2008) 157-160.
- [40] A. Bouamrane, J.P. Laval, J.P. Soulie, J.P. Bastide. *Mater Res Bull.* **35** (2000) 545.
- [41] X-B. Xiao, B-Y. Tang, S-Q. Liao, L-M. Peng, W-J. Ding, *J Alloys and Comp.* **474** (1-2) (2009) 522-526.
- [42] S. Geller, *J Chem Phys.* **24** (1956) 1236.
- [43] A.J. Maeland, W.D. Lahar, *Z Phys Chem.* **179** (1993) 181.
- [44] M. Fornari, A. Subedi, D. J. Singh. *Physical Review B* **76**, 214118 (2007).
- [45] S.-M Lee, T.-P Perng. *Journal of Alloys and Compounds* **291** 1-2 (1999) 254-261.
- [46] S. Ono, H. Hayakawa, D. Tsubone, *Journal Ceram Soc Jpn.* **86** (1978) 388.
- [47] H.H. Park, M. Pezat, B. Darriet, P. Hagenmuller, *Rev Chim Miner.* **24** (1987) 525.
- [48] G. Renaudin, B. Bertheville, K. Yvon, *J Alloys and Comp.* **353** (2003) 175.
- [49] M. Retuerto, J. Sánchez-Benítez, E. Rodríguez-Cañas, D. Serafini, J.A. Alonso, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 7835-7841.

- [50] K. Ikeda, Y. Nakamori and S. Orimo, *Acta Materialia*. **53** (2005) 3453-3457.
- [51] K. Ikeda, Y. Kogure, Y. Nakamori, S. Orimo, *Solid State Chemistry*. **35** (2007) 329-337.
- [52] M.T. Weller, P.F. Henry, V.P. Ting, C.C. Wilson, *Chem Commun* (Cambridge, U. K.) (2009) 2973-2989.
- [53] P.F. Henry, M.T. Weller, C.C. Wilson, *Chem Commun* (Cambridge, U. K.) (2008) 1557-1559.
- [54] V.P. Ting, P.F. Henry, H. Kohlmann, C.C. Wilson, M.T. Weller, *Phys Chem Chem Phys*. **12** (2010) 2083-2088.
- [55] K. Ikeda, S. Kato, Y. Shinzato, N. Okuda, Y. Nakamori, A. Kitano, H. Yukawa, M. Morinaga, S. Orimo, *J of Alloys and Compounds* **446-447** (2007) 162-165.
- [56] H. Wu, W. Zhou, T.J. Udovic, J.J. Rush, T. Yildirim, *J Phys Chem C* **113** (2009) 15091-15098.
- [57] R.D. Shanon, *Acta Crystallogr. Sect. A*. **32** (1976) 751.

Capítulo VI: Transiciones de fase y propiedades magnéticas.

VI.1 Transición de fase a baja temperatura de la perovskita $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.

VI.1.1 Motivación.

Los materiales con estructura tipo perovskita despiertan un enorme interés debido a su amplia gama de posibles aplicaciones, siendo ampliamente utilizados como materiales ferroeléctricos, dispositivos magnetoelectrónicos, en SOFC, etc. Sus propiedades únicas derivan de una incomparable flexibilidad química a pesar de su relativamente sencilla estructura cristalina^[1]. Las perovskitas ABO_3 que contienen metales de transición $4d$ y $5d$ en la posición octaédrica B, se han convertido crecientemente en el foco de interés debido a las interesantes propiedades magnéticas y eléctricas que presentan^[2]. El gran tamaño de los orbitales $4d$ y $5d$ se manifiesta en una rica variedad de interacciones y una fuerte covalencia de los enlaces químicos B-O, que favorecen, el estado metálico.

Los óxidos tipo perovskita que presentan un comportamiento metálico son escasos (LaNiO_3 , CaVO_3 , SrRuO_3 , ...); un ejemplo paradigmático es SrMoO_3 ; se trata de una perovskita cúbica definida en el grupo espacial $Pm-3m$, que muestra una conductividad metálica muy elevada y un paramagnetismo de Pauli^[3-5]. La síntesis del SrMoO_3 con estructura perovskita fue descrita por primera vez por Brixner^[3], quién la preparó por reducción de la fase scheelita SrMoO_4 . Estudios posteriores indicaron que la sustitución química, ya sea en la posición del Sr o del Mo, conduce a cambios significativos en las propiedades magnéticas^[6,7] aunque éstas se ven especialmente afectados por la sustitución del Mo por otros metales de transición^[8], lo que conduce a un cambio del paramagnetismo de Pauli hacia un comportamiento ferromagnético^[2,9].

Los compuestos tipo perovskita a menudo poseen una pseudo-simetría que se origina a partir del giro de los octaedros BO_6 . Cuando el giro es pequeño puede ser muy complicado detectarlo mediante la difracción de rayos x, debido a la factor de difusión débil de los aniones oxígeno para los rayos x en. En la actualidad hay numerosos ejemplos de óxidos incluyendo SrNbO_3 ^[10] y SrSnO_3 ^[11], que se han descrito inicialmente como perovskitas cúbicas y se está descubriendo que poseen una menor simetría, especialmente cuando se emplean los métodos de difracción de neutrones. Asimismo, cuando se disminuye la temperatura se pueden inducir transiciones que disminuyen la simetría como se observa en el SrCrO_3 ^[12] y SrTiO_3 ^[13] que transitan de cúbicas a tetragonales cuando se enfrían. Al contrario, perovskitas que tiene una simetría baja a

temperatura ambiente, debido al giro de los octaedros BO_6 , experimentan transiciones a simetrías más altas al calentar. Esto es debido a un incremento el factor de tolerancia de la perovskita, ya que los enlaces A-O se dilatan más rápidamente que los B-O, que en general son más covalentes. Un ejemplo son las perovskitas SrBO_3 donde B es un metal 4d que incluye Zr, Nb, Ru y Rh^[12,14-16]. Los óxidos de SrBO_3 (B= Zr, Nb, Ru, Rh y Sn) son isoestructurales a temperatura ambiente en el grupo espacial ortorrómbico *Pnma*. Al calentar el SrZrO_3 se induce una serie de transiciones desde *Pnma* a *Imma* y a *I4/mcm*, y en última instancia a *Pm-3m*^[13]. La misma secuencia de transiciones se cita para el SrRuO_3 ^[15] y SrSnO_3 ^[11], mientras que SrRhO_3 ^[16] se descompone antes de llegar a ser cúbico. Recientemente, Macquart et al^[17] han estudiado las transiciones de fase en el óxido SrMoO_3 mediante difracción de neutrones entre 5 y 300 K, revelando la presencia de dos transiciones de fase a baja temperatura, la primera de una fase ortorrómbica *Imma* a una tetragonal *I4/mcm* cerca de los 100 K, y la segunda a una estructura cúbica *Pm-3m* cerca de los 250 K.

En el Apartado III.2 (Capítulo III) se evaluó la solución sólida $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0.1, 0.2$ y 0.3) como ánodos en SOFC^[18]; en el presente apartado se describe la estabilidad térmica de estas perovskitas, definiendo dos fases de baja temperatura. Para ello se detalla un estudio exhaustivo de la evolución de la estructura cristalina a partir de datos de difracción de neutrones en polvo, en complemento con medidas magnéticas y el análisis térmico de estos óxidos.

VI.1.2. Síntesis de los materiales.

Las muestras de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0, 0.1, 0.2$ y 0.3) con estructura perovskita se prepararon según se describió en el Apartado III.2.2.1 (Capítulo III) a partir de los óxidos de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ con estructura scheelita. No hubo ningún intento de preparar muestras con $x>0.3$ ya que nuestro objetivo era introducir algunas vacantes de oxígeno sin llegar a la degradación de la conductividad metálica.

VI.1.3. Caracterización cristalina

Los óxidos $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0, 0.1, 0.2$ y 0.3) se obtuvieron como polvos policristalinos bien cristalizados. Los diagramas de difracción de rayos x (DRX) que se muestran en la

Figura III.1 (Capítulo III) son característicos de perovskitas cúbicas simples con fórmula ABO_3 ; no se advierten reflexiones adicionales que podrían haber indicado la presencia de superestructuras y tampoco se detectó ninguna fase de impureza.

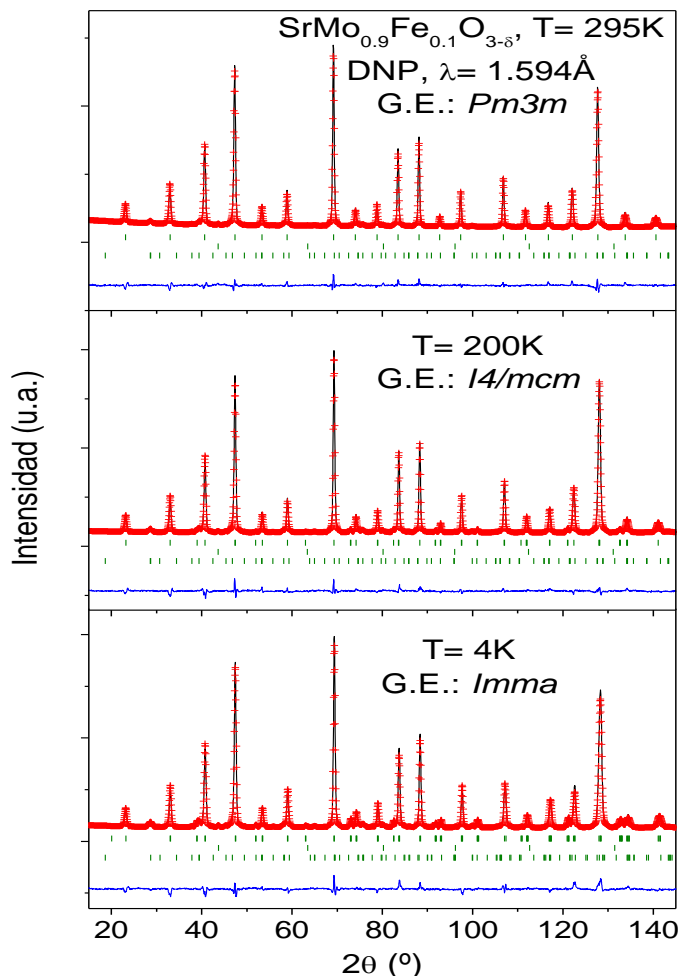


Figura VI.1. Refinamiento Rietveld de $SrMo_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-\delta}$ a partir de los datos de DNP a 295, 200 y 4 K ($\lambda = 1.594\text{\AA}$). Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul). Se muestran tres líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (líneas verdes) para la fase principal, vanadio y la fase scheelita.

Para llevar a cabo un estudio estructural más preciso de la familia $SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ se realizó una investigación mediante difracción de neutrones en polvo (DNP) a diferentes temperaturas para todas las muestras dopadas con Fe. La estructura cristalina de $SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ a temperatura ambiente se definió en el grupo espacial cúbico $Pm-3m$ (No. 221). En esta celdilla los átomos de Sr se sitúan en la posición $1b$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), los átomos de Mo y Fe se distribuyen al azar en la posición $1a$ ($0, 0, 0$) y los

átomos de oxígeno (O1) se sitúan en la posición $3d$ ($\frac{1}{2}$, 0, 0). El refinamiento de los factores de ocupación del oxígeno conduce a una deficiencia de oxígeno significativa que aumenta con el contenido de Fe, como se observa en la Tabla VI.I. La presencia de vacantes de oxígeno en la estructura otorga unas magníficas propiedades para el buen quehacer de este material como ánodo en SOFC^[18]. Las Figuras VI.1 y VI.3 ilustran la buena correlación entre los patrones observados y calculados de difracción de neutrones a temperatura ambiente para $\text{SrMo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, respectivamente.

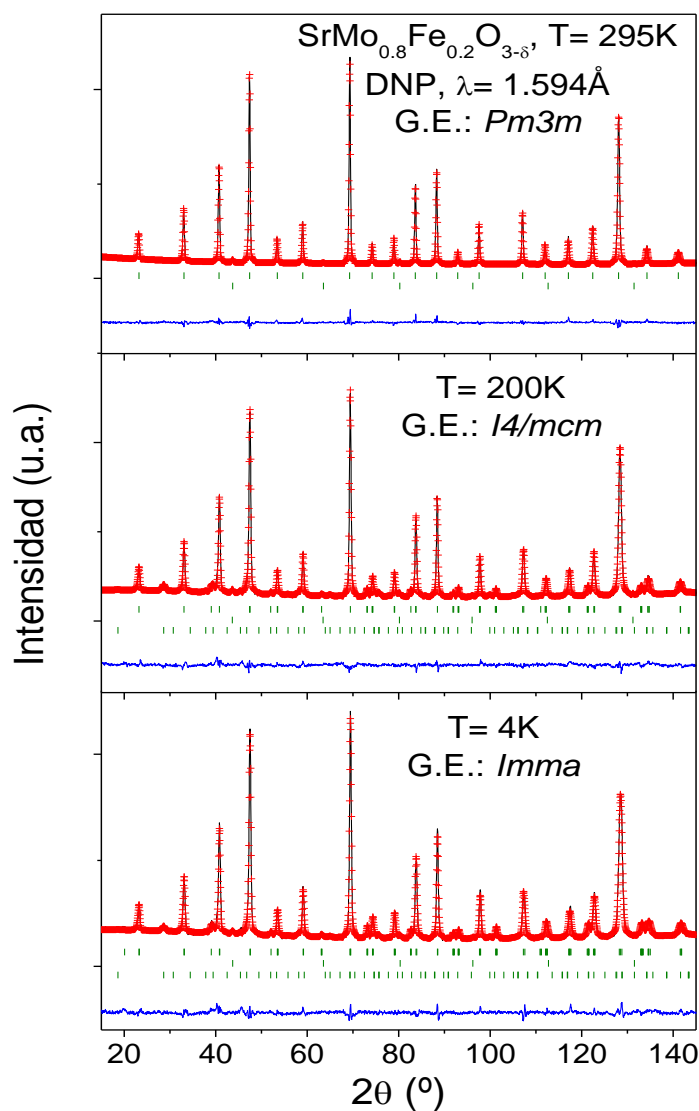


Figura VI.2. Refinamiento Rietveld de $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ a partir de los datos de DNP a 295, 200 y 4 K ($\lambda = 1.594 \text{ \AA}$). Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul). Se muestran tres series de líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (líneas verdes) para la fase principal, vanadio y la fase scheelita.

La Tabla VI.I resume los parámetros de celda unidad, los parámetros atómicos, los parámetros de desplazamiento, los factores de discrepancia y las distancias interatómicas después del refinamiento Rietveld de las estructuras cristalinas a temperatura ambiente para todas las muestras bajo estudio.

Tabla VI.1. Parámetros de celda, parámetros atómicos y de desplazamiento, factores de discrepancia y distancias interatómicas de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ y 0.3) en el grupo espacial cúbico $Pm-3m$ (no. 221), de DNP a 295 K.

| x | 0^* | 0.1 | 0.2 | 0.3 |
|------------------------------------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| a (Å) | 3.97629(3) | 3.9605(5) | 3.9542(3) | 3.9435(3) |
| V (Å ³) | 62.869(7) | 62.125(1) | 61.828(1) | 61.327(7) |
| Sr 1b ($1/2, 1/2, 1/2$) | | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 0.77(3) | 1.047(4) | 1.037(2) | 0.721(1) |
| f_{occ} | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| Mo/Fe 1a (0,0,0) | | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 0.55(4) | 0.460(3) | 0.284(2) | -0.161(2) |
| Mo/Fe f_{occ} | 1.000 | 0.940(1)/0.060(1) | 0.855(1)/0.145(2) | 0.776(1)/0.224(3) |
| O1 3d ($1/2, 0, 0$) | | | | |
| B_{iso} (Å ²) | 0.75(10) | 1.018(2) | 0.965(1) | 0.717(1) |
| f_{occ} | 1.000 | 0.996(2) | 0.997(1) | 0.989(2) |
| Factores de discrepancia | | | | |
| χ^2 | - | 4.32 | 7.03 | 4.65 |
| R_p (%) | - | 4.70 | 3.53 | 3.84 |
| R_{wp} (%) | - | 5.68 | 4.29 | 4.74 |
| R_{exp} (%) | - | 3.34 | 1.88 | 2.20 |
| R_I (%) | - | 4.02 | 4.92 | 5.32 |
| Distancias (Å) | | | | |
| (Sr) – (O1) | - | 2.8005(2) | 2.7960(2) | 2.7884(1) |
| (Mo/Fe) – (O1) | 1.98814(1) | 1.9802(2) | 1.9771(3) | 1.9718(1) |

* Datos bibliográficos de la referencia [17]

Cuando se enfrían las muestras de $x = 0.1$ y 0.2 hasta 200 K se obtiene como resultado la aparición de un número de reflexiones adicionales a altos ángulos en el patrón de difracción de neutrones que indica una reducción de la simetría, como se observa en la Figura V.3; se advierte una transición de la fase cúbica $Pm-3m$ a la fase tetragonal $I4/mcm$ (No. 140). La notación de Glazer para este grupo espacial es $a^0a^0c^-$ que denota un único giro antifase en la dirección [001] del aristotipo. En esta estructura tetragonal los átomos de Sr se sitúan en la posición $4b$ ($0, 1/2, 1/4$), los átomos Mo y Fe se distribuyen

de forma aleatoria en la posición $4a$ (0, 0, 0) y los dos tipos de átomos de oxígeno no equivalentes (O1 y O2) se sitúan en las posiciones $8h$ (x , $x+1/2$, 0) y $4a$ (0, 0, $1/2$), respectivamente.

Un enfriamiento continuo de las muestras hasta 4 K dio lugar a una nueva transición de fase a una celda unidad ortorrómbica; se produce un aumento de los picos adicionales de la superestructura que se ilustran en la Figura VI.3. El patrón de neutrones puede ser indexado en el grupo espacial $Imma$ (No. 74), que corresponde al sistema de giro $a^0b^-b^-$; esta vez aparecen dos giros antifase en los octaedros (Mo,Fe)O₆ a lo largo de las direcciones [010] y [001]. El grupo espacial $Imma$ se ha manifestado como una etapa intermedia entre $Pnma$ y $I4/mcm$ en una serie de perovskitas tipo SrBO₃^[14-16]. Los átomos de Sr se sitúan en la posición $4e$ (0, $1/4$, z), los átomos Mo y Fe se distribuyen de forma aleatoria en la posición $4a$ (0, 0, 0) y los dos tipos de átomos de oxígeno no equivalentes (O1 y O2) se sitúan en las posiciones $4e$ (0, $1/4$, z) y $8g$ ($1/4$, y , $1/4$), respectivamente.

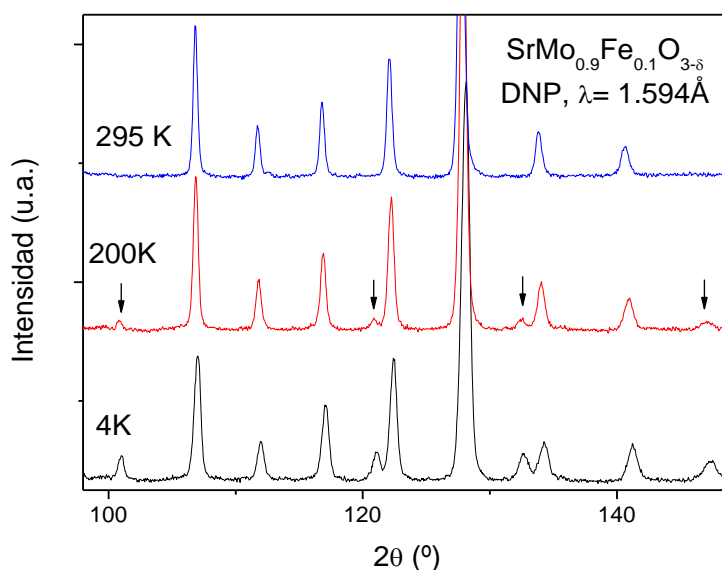


Figura VI.3. Zoom del diagrama de difracción de neutrones de las reflexiones a altos ángulos de la muestra SrMo_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ}.

Las Figuras VI.1 y VI.2 ilustran la buena concordancia entre los patrones observados y calculados de DNP a 200 y 4 K para las muestras $x=0.1$ y 0.2 , respectivamente. Una pequeña cantidad de la fase scheelita SrMo_{1-x}Fe_xO₄, en el grupo espacial $I1/a$, se introdujo como fase secundaria; no se observaron picos magnéticos en los patrones de

difracción de neutrones. La Tabla VI.2 resume los parámetros de celda, parámetros atómicos, de desplazamiento, los factores de discrepancia y las distancias interatómicas después de los refinamientos Rietveld para $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2) a 200 y 4 K.

Tabla VI.2. Parámetros de red, parámetros atómicos y de desplazamiento, factores de discrepancia, distancias interatómicas y ángulos de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2) de DNP a 200 y 4 K en los grupos espaciales $I4/mcm$ e $Imma$, respectivamente.

| $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ | 200 K ($I4/mcm$) | | | 4 K ($Imma$) | | |
|--|--------------------|---------------|---------------|----------------|---------------|---------------|
| x | 0^* | 0.1 | 0.2 | 0^* | 0.1 | 0.2 |
| a (Å) | 5.61652(10) | 5.5909(3) | 5.5821(2) | 5.60897(10) | 5.5865(4) | 5.5834(2) |
| b (Å) | = | = | = | 7.93101(15) | 7.8931(5) | 7.8831(1) |
| c (Å) | 7.95239(33) | 7.9132(9) | 7.9063(5) | 5.62479(10) | 5.5948(5) | 5.5879(3) |
| V (Å ³) | 250.861(9) | 247.36(3) | 246.35(2) | 250.217(7) | 246.70(3) | 245.95(7) |
| $\text{Sr } x$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\text{Sr } y$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ |
| $\text{Sr } z$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0.5010(5) | 0.4985(2) | 0.48387(1) |
| $\text{Sr } B_{\text{iso}}$ (Å ²) | 0.59(2) | 0.477(3) | 0.594(2) | 0.39(2) | 0.314(2) | 0.395(0) |
| $\text{Mo/Fe } B_{\text{iso}}$ (Å ²) | 0.50(3) | 0.030(3) | 0.269(3) | 0.27(3) | 0.116(2) | 0.249(0) |
| $\text{Mo/Fe } f_{\text{occ}}$ | - | 0.94/0.06 | 0.855/0.145 | - | 0.94/0.06 | 0.855/0.145 |
| $\text{O1 } x$ | 0.2364(2) | 0.2612(3) | 0.2648(1) | 0 | 0 | 0 |
| $\text{O1 } y$ | $x+1/2$ | $x+1/2$ | $x+1/2$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ |
| $\text{O1 } z$ | 0 | 0 | 0 | 0.0269(5) | 0.02501 | 0.00702(0) |
| $\text{O1 } B_{\text{iso}}$ (Å ²) | 0.31(2) | 0.805(8) | 0.367(1) | 0.34(6) | 0.36(1) | 0.159(0) |
| $\text{O1 } f_{\text{occ}}$ | - | 1.000 | 1.000 | - | 1.000 | 1.000 |
| $\text{O2 } x$ | 0 | 0 | 0 | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ |
| $\text{O2 } y$ | 0 | 0 | 0 | -0.0148(2) | -0.01269(4) | -0.01743(0) |
| $\text{O2 } z$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ |
| $\text{O2 } B_{\text{iso}}$ (Å ²) | - | 0.18(2) | 0.313 | 0.71(2) | 0.237(5) | 0.842(0) |
| $\text{O2 } f_{\text{occ}}$ | - | 1.000 | 1.000 | - | 1.000 | 1.000 |
| Factores de discrepancia | | | | | | |
| χ^2 | 2.85 | 6.58 | 4.32 | 2.29 | 6.38 | 4.34 |
| R_p (%) | 7.78 | 5.80 | 5.90 | 7.30 | 4.43 | 4.13 |
| R_{wp} (%) | 10.98 | 7.30 | 2.1 | 10.60 | 5.62 | 5.38 |
| R_{exp} (%) | - | 2.17 | 4.87 | - | 2.22 | 2.69 |
| R_I (%) | - | 10.7 | 8.91 | - | 7.01 | 6.99 |
| Distancias (Å) | | | | | | |
| (Mo/Fe)-O | 1.98869(10) | 1.9810(7) | 1.9816(2) | 1.9828(1) | 1.9783(1) | 1.9712(2) |
| (Mo/Fe)-O2 | 1.98810(6) | 1.9783(2) | 1.9765(1) | 1.9899(1) | 1.9791(9) | 1.9796(3) |
| Ángulos | | | | | | |
| (Mo/Fe)-O1-(Mo/Fe) | - | 176.14(6) | 169.64(3) | - | 174.79(1) | 173.98(2) |

* Datos bibliográficos de la referencia [17]

La Figura VI.4 esquematiza las transiciones de fase estructurales observadas tras el enfriamiento desde $Pm\bar{3}m$ (cúbica) a $I4/m\bar{c}m$ (tetragonal) y finalmente a $Im\bar{m}a$ (ortorrómbica) del sistema $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$.

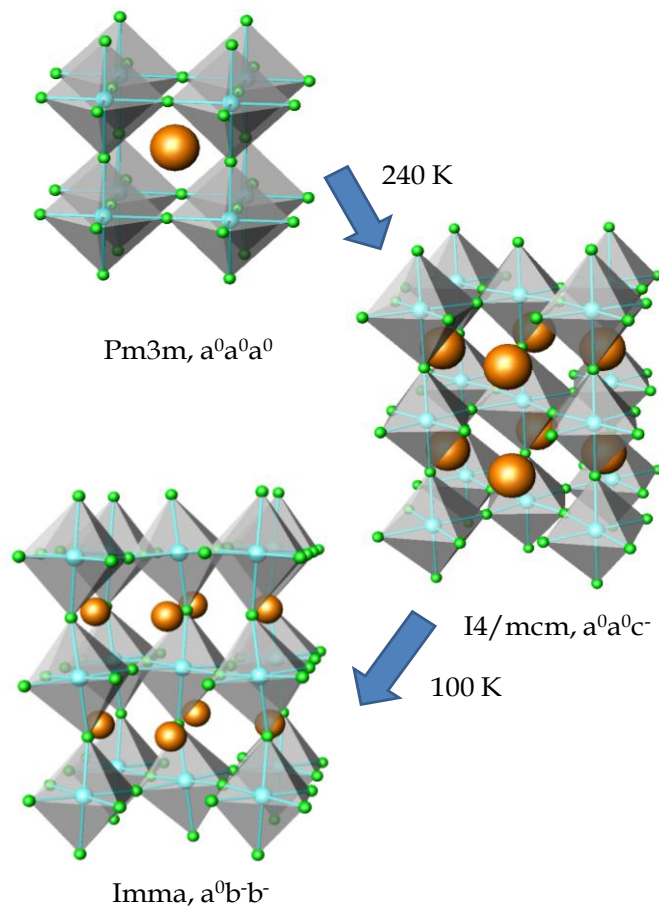


Figura VI.4. Esquema de la evolución térmica de la estructura de la perovskita $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2$ y 0.3)

Como se resume en la Tabla VI.1, los parámetros de celda unidad disminuyen a medida que aumenta el nivel de dopante de Fe. Debido a que el radio iónico de Mo^{4+} (0.65 \AA) es menor que el de Fe^{2+} (0.78 \AA), la evolución del parámetro de celda unidad con la concentración sugiere la existencia de Fe^{3+} (0.645 \AA)^[19] en la estructura. Además, es muy posible que la sustitución de Mo^{4+} por Fe^{3+} induzca a una valencia mixta $\text{Mo}^{5+}\text{-Mo}^{4+}$, que adicionalmente conduce a la contracción de la celda unidad. De todas formas, las vacantes de oxígeno que se observan cuando se sustituye con Fe, pueden servir también para mantener el equilibrio de carga en los óxidos $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. La tendencia previamente mencionada también se observa en las distancias

interatómicas $(\text{Mo,Fe})_{1a}\text{-O}$, que disminuyen a medida que el contenido de Fe aumenta, como se muestra en la Tabla VI.1. La transición a la estructura tetragonal conduce a una ligera diferencia de las distancias de enlace $(\text{Mo,Fe})\text{-O}$ axiales y ecuatoriales en $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ como se observa en la Tabla VI.2. Por el contrario, las seis distancias Mo-O se mantienen aproximadamente igual en la estructura ortorrómbica a baja temperatura. Aunque las distancias de enlace sugieren que existe una ligera distorsión de las unidades octaédricas, los ángulos de giro son apreciablemente mayores a bajas temperaturas.

VI.1.4. Análisis térmico.

La Figura VI.5 ilustra las curvas de calorimetría diferencial de barrido (“differential scanning calorimetry”, DSC) para todas las muestras de la serie, incluyendo el óxido patrón de SrMoO_3 , obtenidas durante los ciclos de calentamiento. No se observó ningún cambio de masa después del enfriamiento de las muestras. El proceso de calentamiento presenta un pico endotérmico cercano a los 240 K, que no es especialmente pronunciado debido al carácter progresivo de la transición de la estructura cúbica $Pm\text{-}3m$ a la estructura tetragonal $I4/mcm$. Como se muestra en la Figura VI.5 la temperatura de transición apenas evoluciona con el nivel de dopante de Fe que pasa de 239.8 K para $x=0$ a 239.5 K para $x=0.3$.

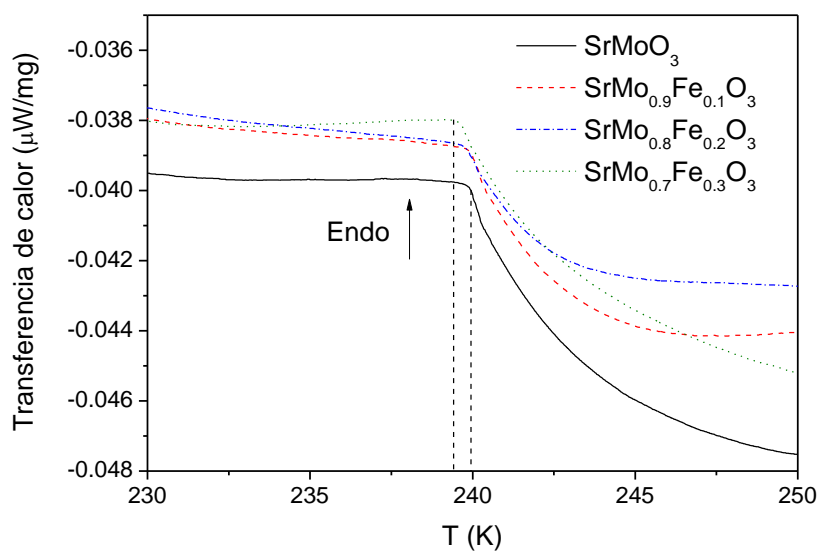


Figura VI.5. Curvas de calorimetría diferencial de barrido para la familia $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$ y 0.3) obtenidas bajo un flujo de aire.

Recientes informes del óxido patrón SrMoO_3 describen esta transición de fase entre las temperaturas de 250 a 300 K^[2], lo que está en concordancia con los datos obtenidos en el actual estudio para las muestras dopadas con Fe. La segunda transición de fase de la estructura tetragonal a la ortorrómbica no se pudo observar debido a que ocurre a temperaturas mucho más bajas de las que el equipo de DSC puede trabajar.

V.1.5. Propiedades magnéticas.

Las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de los óxidos $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ se muestran en la Figura VI.6; los datos se recolectaron en las condiciones de enfriamiento sin campo ("zero-field cooling", ZFC) en el rango de temperatura de 4 a 325 K, calentando bajo un campo aplicado de 0.1 T. Para la perovskita inicial sin Fe, SrMoO_3 , se observa en todo el rango de temperaturas una susceptibilidad con paramagnetismo de Pauli con un ligero comportamiento Curie superpuesto a bajas temperaturas, como se menciona en la literatura^[9]. A medida que se introduce Fe en SrMoO_3 el comportamiento magnético de las muestras varía considerablemente, y se induce un carácter ferromagnético (FM) en todas las muestras.

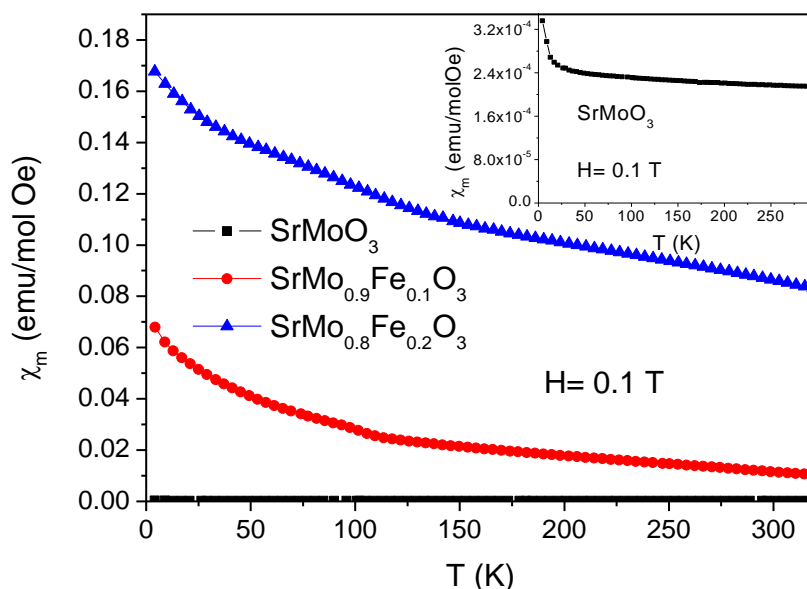


Figura VI.6. Evolución térmica de la susceptibilidad magnética (curvas ZFC) para $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.1$ y 0.2) con $H=0.1$ T. El recuadro superior muestra un zoom de la susceptibilidad del óxido SrMoO_3 sin dopaje.

Se observa un incremento progresivo de la susceptibilidad para las muestras dopadas; un ligero cambio en la pendiente en el rango de temperaturas de 100 y 125 K puede estar relacionado con la segunda transición de fase, de la estructura tetragonal a ortorrómbica. La temperatura de Curie se encuentra en ambos casos, para $x = 0.1$ y 0.2 , por encima de 325 K y no pudo ser determinada. Estudios previos en los que se ha dopado el óxido SrMoO_3 con Cr y Mn reportaron los mismos cambios en el comportamiento magnético, mostrando unos valores de susceptibilidad de 0.013 y 0.006 emu/mol a 4 K para las muestras de $x = 0.1$, respectivamente^[2,9]; en el presente caso cuando se sustituye con Fe se observa una susceptibilidad de 0.07 emu/mol a 4 K para la muestra de $x = 0.1$.

Las curvas isotermas de magnetización medidas a 4 y 300 K se muestran en las Figuras VI.7 y VI.8, respectivamente. Estas curvas confirman el comportamiento ferromagnético de las muestras dopadas: la magnetización aumenta rápidamente a bajos campos magnéticos, mostrando una curvatura característica de las curvas de magnetización frente a campo (M vs H). La presencia de interacciones ferromagnéticas débiles (con una magnetización de saturación $M_s = 0.1 \mu_B/\text{f.u.}$ para $x = 0.2$) se combinan con interacciones antiferromagnéticas, responsables del aumento monótono de la magnetización con el campo externo. La coexistencia y competencia entre las interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas van a favorecer la formación de un estado *spin-glass*.

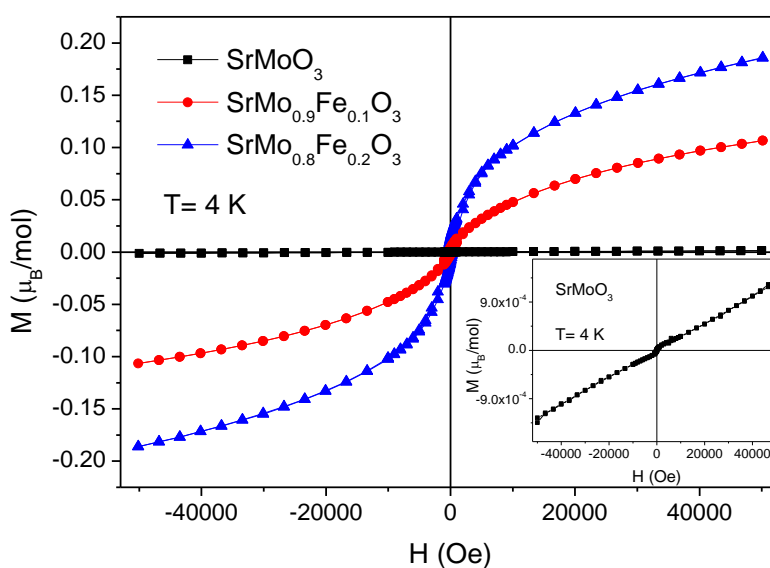


Figura VI.7. Isotermas de magnetización frente al campo magnético a $T = 4$ K para $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2). El recuadro inferior corresponde a un zoom del SrMoO_3 .

La aparición de un estado ferromagnético en un sistema magnético diluido, donde estadísticamente los momentos de Fe localizados están separados por algunas celdas unidad, probablemente se encuentre dirigido por los electrones itinerantes que todavía están presentes en las muestras dopadas con Fe. Un mecanismo similar a éste se ha propuesto en las muestras dopadas con Mn y Cr^[2,9].

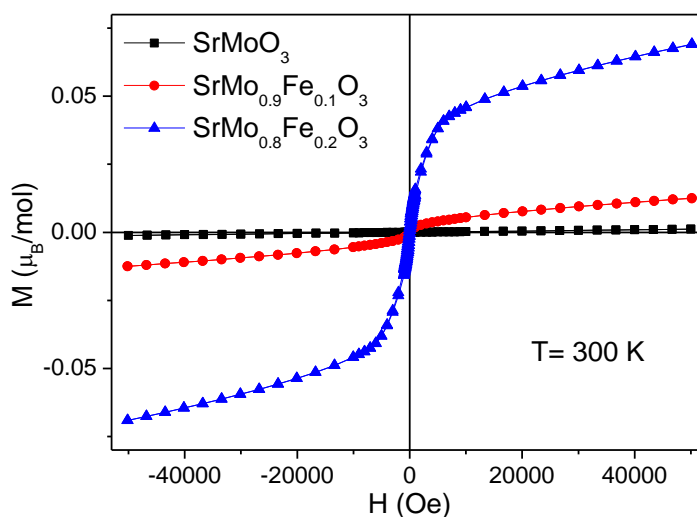


Figura VI.8. Isotermas de magnetización frente al campo magnético a $T = 300 \text{ K}$ para $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2).

Vale la pena mencionar que la conductividad electrónica de las muestras $x = 0.1$ y 0.2 se encuentra en el rango de $130\text{-}170 \text{ Scm}^{-1}$ a 800°C como ya se vio en el Apartado III.2.2.6 (Capítulo III). Por último, mencionar que el citado ordenamiento de largo alcance de los spines Fe^{3+} no puede ser detectado en los patrones de difracción de neutrones a baja temperatura debido a que la magnitud de los momentos magnéticos ordenados está muy por debajo del umbral de detección de los neutrones.

VI.1.6. Conclusiones.

La serie $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ y 0.3) se ha preparado con el fin de estabilizar una estructura perovskita tipo 3D que posee una alta conductividad electrónica y una significativa concentración de vacantes de oxígeno a altas temperaturas. En el presente trabajo, se estudió la evolución de la estructura cristalina de las muestras dopadas con

Fe mediante difracción de neutrones por debajo de la temperatura ambiente. Se identificaron dos transiciones de fase al enfriar las muestras desde temperatura ambiente hasta 4 K. La primera transición, en que la estructura cúbica $Pm-3m$ evoluciona a una estructura tetragonal $I4/mcm$, se observó cerca de los 240 K, mientras que la segunda a una fase ortorrómbica $Imma$ se observó alrededor de los 100 K; esta secuencia involucra un aumento progresivo del giro de los octaedros $(Mo,Fe)O_6$, a lo largo de uno ($I4/mcm$) o dos ($Imma$) de los ejes pseudocúbicos. La primera transición de fase se identificó mediante las medidas de calorimetría diferencial de barrido; la segunda transición originó un cambio de la pendiente en las curvas de susceptibilidad magnética. Las propiedades magnéticas evolucionan drásticamente con el dopado de Fe, pasando de un paramagnetismo de Pauli para la muestra $x=0$ a un comportamiento ferromagnético débil, en que el orden a larga distancia probablemente esté impulsado por los electrones itinerantes que siguen presentes en las muestras dopadas con Fe.

VI.2. Propiedades magnéticas de los pirocloros R_2MnRuO_7 ($R= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ e Y).

VI.2.1. Motivación.

Los óxidos tipo pirocloro con fórmula general $A_2B_2O_7$ presentan muchas aplicaciones potenciales que están asociadas a sus propiedades eléctricas, magnéticas, dieléctricas, ópticas o catalíticas^[20]. Estas propiedades se pueden modificar cambiando el tamaño iónico de los átomos, la configuración electrónica, la polarización de los iones o las condiciones de síntesis, aprovechando la flexibilidad composicional de este tipo de estructuras. En la red de los pirocloros, los cationes A y B forman unidades tetraédricas que comparten vértices, que conducen a una frustración geométrica y a unas propiedades físicas únicas a bajas temperaturas^[21]. Estos óxidos cristalizan, generalmente, en una estructura cúbica centrada en las caras con un grupo espacial $Fd-3m$ ^[20], como se muestra en la Figura VI.9.

Los cationes A presentan una coordinación óctuple a los átomos de oxígeno, dentro de escalenoedros (cubos distorsionados) que contienen seis aniones de oxígeno

equidistantes (O1) y dos aniones de oxígeno adicionales (O2) a una distancia un poco más corta de los cationes A centrales. Los cationes B más pequeños están hexacoordinados en antiprismas trigonales (octaedros distorsionados) con los seis aniones de oxígeno (O1) a la misma distancia del catión B central. Por tanto, la estructura cristalina se puede definir como una red de octaedros distorsionados $B(O1)_6$, que comparten vértices con ángulos B-O1-B cercanos a 130° , formando un sistema de túneles interconectados que se puede considerar como la columna vertebral de la estructura. En las amplias cavidades que define esta red covalente (Figura V.10) se aloja una segunda subred $(R)_2O2$. La estructura pirocloro puede considerarse como una superestructura de la fluorita $(A,B)O_2$ donde los iones A y B están ordenados a larga distancia cuando sus radios iónicos son lo suficientemente diferentes, con una relación de radios de al menos $r_A/r_B > 1.46$.

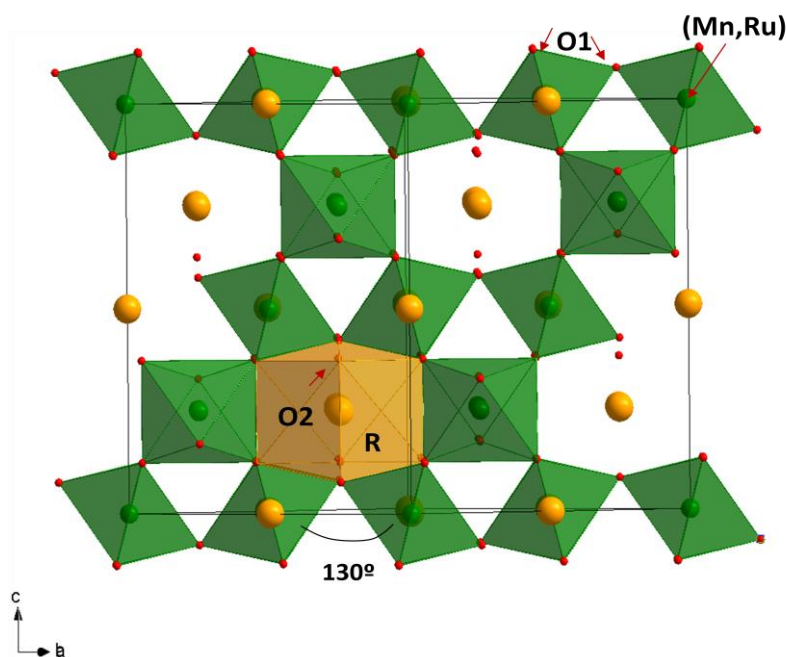


Figura VI.9. Estructura tipo pirocloro para R_2MnRuO_7 (R = tierra rara) en el grupo espacial $Fd-3m$.

El descubrimiento de la magnetorresistencia colosal (MRC) en 1996 en el pirocloro $Tl_2Mn_2O_7$ ^[22-24] y en algunos derivados dopados^[25-28] impulsó el interés de los pirocloros de Mn. Fue la primera vez que la magnetorresistencia colosal se documentó en óxidos de manganeso sin valencia mixta del mismo. El óxido $Tl_2Mn_2O_7$ es ferromagnético con

una $T_c = 142$ K, y muestra un comportamiento metálico para el estado de alta temperatura; la resistividad exhibe un pico en la T_c que disminuye un orden de magnitud por debajo de la T_c [23]. Estas propiedades exóticas solo se observan en los compuestos de Tl, debido a la fuerte hibridación de los orbitales voluminosos del Tl (6s) con los orbitales del O (2p) y Mn (3d)[29]; cuando el Tl es reemplazado por otros iones de las tierras raras (R^{3+}), las interacciones magnéticas son mucho más débiles.

Los pirocloros $R_2Mn_2O_7$ son isoestructurales con el compuesto de Tl, pero son semiconductores ferromagnéticos con una T_c mucho menor[30]. Las interacciones ferromagnéticas de superintercambio se llevan a cabo a través de los ángulos de enlace Mn-O-Mn bastante inclinados, aproximadamente 130° (Figura V.10), que son característicos del sistema B_2O_6 de la estructura pirocloro, que permite la transición desde las interacciones antiferromagnéticas de 180° a las interacciones ferromagnéticas de 90° [30,31]. Todos los pirocloros $R_2Mn_2O_7$ exhiben un comportamiento ferromagnético con temperaturas de Curie entre 20 y 40 K[32]. La existencia de ferromagnetismo en $R_2Mn_2O_7$ y $R_2V_2O_7$ [33], que son semiconductores, indica que el comportamiento metálico no es condición necesaria para el ferromagnetismo en estos compuestos. Hay dos características esenciales responsables del ferromagnetismo en la estructura pirocloro:

- a) La disposición tetraédrica de los cationes Mn
- b) La fuerte desviación de la linealidad de los enlaces Mn-O-Mn[34].

Con el objetivo de introducir nuevas interacciones magnéticas en los óxidos tipo pirocloro basados en Mn, se ha preparado la familia de compuestos con fórmula R_2MnRuO_7 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ e Y) donde la subred de Mn ha sido reemplazada por cationes Ru. De hecho, los pirocloros $R_2Ru_2O_7$ se han citado como materiales ferromagnéticos con temperaturas de ordenamiento magnético muy altas ($T_c \sim 100$ K)[35,36]. En el Apartado III.3.1 (Capítulo III) ya se evaluaron estos pirocloros como posibles cátodos en pilas de combustible de óxido sólido mediante, incorporándolos en monoceldas soportadas sobre electrolito (LSGM). En este apartado se describe un estudio exhaustivo de las estructuras cristalinas y magnéticas determinadas a partir de datos de difracción de neutrones en polvo, en complemento con medidas de susceptibilidad magnética, de toda la serie de óxidos de tipo pirocloro R_2RuMnO_7 ($R =$ tierras raras).

VI.2.2. Síntesis de los materiales.

Los óxidos tipo pirocloro R_2MnRuO_7 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ e Y) se prepararon por un procedimiento de química húmeda implicando citratos de los metales involucrados según se describió en el Capítulo III.3.1.1 (Capítulo III). Se realizaron ciertas pruebas para obtener las fases R_2MnRuO_7 con $R = La, Pr, Nd$ pero fueron inútiles, debido a que dieron lugar a la estabilización de la fase competitiva RMn_2O_5 . No se realizó ningún intento en la preparación de las fases pirocloro con $R = Sm, Eu$ and Gd ya que estas tierras raras absorben los neutrones.

V.2.3. Estructura cristalográfica

Los compuestos R_2MnRuO_7 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ e Y) se obtuvieron como muestras policristalinas bien cristalizadas. Los diagramas de rayos x (DRX) que se muestran en la Figura III.25 (Capítulo III) son característicos de una estructura tipo pirocloro con fórmula $A_2B_2O_7$. Se definen en una celda unidad cúbica centrada en las caras; no se detectó ninguna fase de impureza en los diagramas de rayos x.

Para llevar a cabo un estudio estructural más preciso de la familia R_2MnRuO_7 se realizó una investigación por difracción de neutrones en polvo (DNP) a temperatura ambiente. La estructura cristalina de R_2MnRuO_7 se definió en el grupo espacial cúbico $Fd-3m$, con origen en $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$. En este contexto, los cationes de la tierra rara (R) se sitúan en la posición $16d$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, los cationes Mn y Ru están distribuidos al azar en la posición $16c$ $(0, 0, 0)$ y los dos tipos de átomos de oxígeno no equivalentes ($O1$ y $O2$) en las posiciones $48f$ $(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$ y $8b$ $(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$, respectivamente. En un segundo refinamiento, a algunos átomos de Mn se les permitió situarse en la posición $16c$ junto con los átomos de R (con la ocupación (R,Mn) restringida a la unidad), que condujo a una mejora sustancial del refinamiento. El refinamiento de los factores de ocupación mixtos de los cationes en la subred A y B muestran la existencia de una distribución de Mn entre las dos posiciones que promueve cierto grado de desorden catiónico en la red. Los neutrones son especialmente adecuados para distinguir los átomos de Mn frente a Ru o R , debido al contraste de sus longitudes de scattering (Mn : -3.73 fm, Ru : 7.03 fm). Las ocupaciones de los átomos de oxígeno $O1$ y $O2$, también se refinaron, observando una significativa desviación de la estequiometría total en ambas posiciones lo que implica la presencia de vacantes desordenadas de oxígeno en la red.

La Figura VI.10 muestra la buena correlación entre los patrones de neutrones observados y calculados a temperatura ambiente para $\text{Dy}_2\text{RuMnO}_7$ y $\text{Tm}_2\text{RuMnO}_7$. La Tabla VI.3 resume los parámetros de red, los parámetros atómicos, los factores de desplazamiento, las ocupaciones y los factores de discrepancia después de los refinamientos Rietveld para R= Tb, Er, Tm and Yb a las tres temperaturas bajo estudio. La Tabla VI.4 contiene las principales distancias interatómicas y ángulos a todas las temperaturas bajo estudio ($T= 298, 130$ y 2 K) de la fase de pirocloro R_2RuMnO_7 con R= Tb, Er, Tm e Yb.

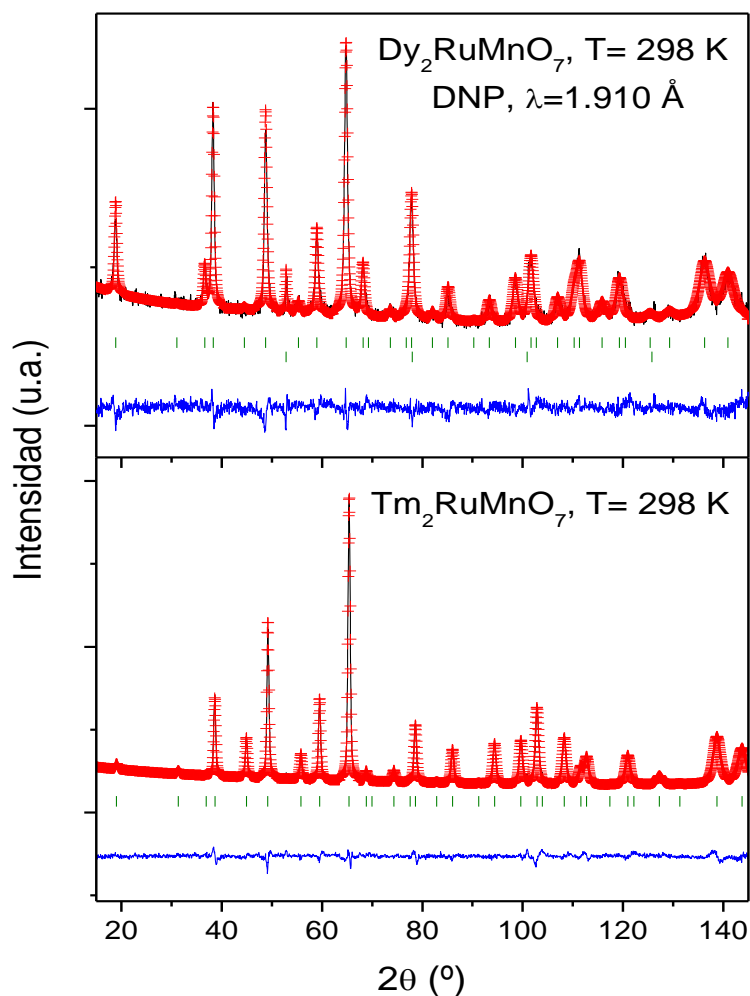


Figura VI.10. Refinamiento Rietveld de $\text{Dy}_2\text{RuMnO}_7$ y $\text{Tm}_2\text{RuMnO}_7$ a partir de los datos de DNP a temperatura ambiente ($\lambda= 1.594$ Å). Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul). Las dos series de líneas correspondientes a las posiciones permitidas por las reflexiones de Bragg pertenecen a la fase principal (primera serie de líneas verdes) y al vanadio del portamuestras (segunda serie).

Tabla VI.3. Parámetros de red, posiciones atómicas, ocupaciones, factores de desplazamiento, momentos magnéticos y factores de discrepancia de R_2MnRuO_7 en el grupo espacial cúbico $Fd\bar{3}m$ (no. 227), a partir de los datos de DNP a 300, 130 y 2 K.

| R | Tb | | | Er | | |
|----------------------------------|-------------|------------|------------|-------------|-----------|-----------|
| | 300 K | 130 K | 2 K | 300 K | 130 K | 2 K |
| $a(\text{\AA})$ | 10.0921(7) | 10.0501(2) | 10.0441(5) | 10.0224(4) | 9.9913(5) | 9.9864(1) |
| $V(\text{\AA}^3)$ | 1027.89(3) | 1014.95(1) | 1013.33(9) | 1006.68(4) | 997.40(8) | 995.92(6) |
| R/Mn | | | | | | |
| $f_{occ} R/Mn$ (%) | 97.0/3.0(2) | 97.0/3.0 | 97.0/3.0 | 93.7/6.3(0) | 93.7/6.3 | 93.7/6.3 |
| $B(\text{\AA}^2)$ | 0.751(2) | | | 0.359(8) | | |
| Mn/Ru | | | | | | |
| $B(\text{\AA}^2)$ | 0.531(4) | | | 0.572(2) | | |
| O1 | | | | | | |
| x | 0.3299(3) | 0.3321(8) | 0.3330(9) | 0.3324(2) | 0.3331(1) | 0.3334(1) |
| $B(\text{\AA}^2)$ | 0.937(9) | | | 0.722(7) | | |
| f_{occ} | 0.98(8) | | | 0.93(6) | | |
| O2 | | | | | | |
| $B(\text{\AA}^2)$ | 1.084(3) | | | 0.946(2) | | |
| f_{occ} | 0.99(2) | | | 0.94(1) | | |
| Momento magnético $Mn/Ru(\mu_B)$ | | | 1.9(3) | | | 3.60(14) |
| Momento magnético $R(\mu_B)$ | | | 4.4(3) | | | 3.7(2) |
| Factores de discrepancia | | | | | | |
| χ^2 | 1.77 | 4.89 | 4.23 | 2.16 | 3.52 | 4.50 |
| $R_p(\%)$ | 3.81 | 2.07 | 1.97 | 3.67 | 1.30 | 1.71 |
| $R_{wp}(\%)$ | 5.05 | 2.84 | 2.82 | 4.84 | 1.73 | 2.35 |
| $R_{exp}(\%)$ | 3.80 | 1.38 | 1.37 | 3.30 | 1.06 | 1.11 |
| $R_{mag}(\%)$ | | | 5.16 | | | 3.39 |
| $R_I(\%)$ | 6.13 | 4.89 | 6.62 | 5.61 | 4.32 | 5.34 |

| R | Tm | | | Yb | | |
|----------------------------------|-------------|-----------|-----------|-------------|------------|-----------|
| | 300 K | 130 K | 2 K | 300 K | 130 K | 2 K |
| $a(\text{\AA})$ | 9.9989(3) | 9.9660(4) | 9.9602(2) | 9.9776(4) | 9.93178(3) | 9.9177(3) |
| $V(\text{\AA}^3)$ | 999.66(5) | 989.86(7) | 988.10(4) | 993.29(3) | 979.68(5) | 975.53(5) |
| R/Mn | | | | | | |
| $f_{occ} R/Mn$ (%) | 93.1/6.9(1) | 93.1/6.9 | 93.1/6.9 | 92.5/7.5(1) | 92.5/7.5 | 92.5/7.5 |
| $B(\text{\AA}^2)$ | 0.481(9) | | | 1.035(7) | | |
| Mn/Ru | | | | | | |
| $B(\text{\AA}^2)$ | 0.246(2) | | | 0.253(3) | | |
| O1 | | | | | | |
| x | 0.3329(2) | 0.3332(1) | 0.3339(6) | 0.3342(2) | 0.3350(3) | 0.3356(2) |
| $B(\text{\AA}^2)$ | 0.770(6) | | | 1.428(1) | | |
| f_{occ} | 0.93(6) | | | 0.93(0) | | |
| O2 | | | | | | |
| $B(\text{\AA}^2)$ | 0.596(2) | | | 1.212(3) | | |
| f_{occ} | 0.94(1) | | | 0.93(0) | | |
| Momento magnético $Mn/Ru(\mu_B)$ | | | 2.03(16) | | | 1.59(4) |
| Momento magnético $R(\mu_B)$ | | | 1.3(4) | | | 3.9(3) |
| Factores de discrepancia | | | | | | |
| χ^2 | 1.59 | 3.91 | 1.98 | 5.61 | 5.63 | 3.88 |
| $R_p(\%)$ | 3.78 | 1.27 | 1.31 | 6.60 | 1.62 | 1.68 |
| $R_{wp}(\%)$ | 4.90 | 1.66 | 1.70 | 8.46 | 2.19 | 2.22 |
| $R_{exp}(\%)$ | 3.89 | 1.13 | 1.24 | 3.57 | 1.04 | 1.12 |
| $R_{mag}(\%)$ | | | 6.94 | | | 7.09 |
| $R_I(\%)$ | 5.96 | 1.67 | 1.69 | 6.03 | 1.58 | 4.93 |

Tabla VI.4. Distancias atómicas seleccionadas (Å) y ángulos (°) para R_2MnRuO_7 a 300, 130, y 2 K.

| R | Tb | Er | Tm | Yb | Tb | Er | Tm | Yb |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| T/K | 300 | | | | 130 | | | |
| <i>Distancias (Å)</i> | | | | | | | | |
| (R,Mn)-O1(x6) | 2.476(1) | 2.441(1) | 2.432(9) | 2.418(2) | 2.450(6) | 2.429(8) | 2.422(5) | 2.401(3) |
| (R,Mn)-O2(x2) | 2.185(9) | 2.169(5) | 2.165(4) | 2.160(5) | 2.176(9) | 2.163(5) | 2.157(5) | 2.150(6) |
| (Mn,Ru)-O1(x6) | 1.958(8) | 1.955(8) | 1.953(7) | 1.953(2) | 1.959(4) | 1.952(3) | 1.948(5) | 1.947(1) |
| <i>Ángulos (°)</i> | | | | | | | | |
| (Mn,Ru)-O1-(Mn,Ru) | 131.3(4) | 129.9(3) | 129.7(3) | 129.4(8) | 130.2(2) | 129.7(3) | 129.6(1) | 128.6(1) |
| O1-(Mn,Ru)-O1 | 83.4(5) | 82.5(5) | 82.3(4) | 81.8(8) | 82.6(3) | 82.3(8) | 82.2(6) | 81.6(1) |

| R | Tb | Er | Tm | Yb |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| T/K | 2 | | | |
| <i>Distancias (Å)</i> | | | | |
| (R,Mn)-O1(x6) | 2.442(5) | 2.426(7) | 2.417(3) | 2.401(1) |
| (R,Mn)-O2(x2) | 2.174(6) | 2.162(4) | 2.157(3) | 2.147(4) |
| (Mn,Ru)-O1(x6) | 1.962(4) | 1.952(6) | 1.949(4) | 1.944(5) |
| <i>Ángulos (°)</i> | | | | |
| (Mn,Ru)-O1-(Mn,Ru) | 129.7(2) | 129.5(2) | 129.2(1) | 128.8(6) |
| O1-(Mn,Ru)-O1 | 82.3(2) | 82.1(8) | 81.7(1) | 81.5(6) |

VI.2.4. Propiedades magnéticas.

La evolución térmica de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura bajo un campo aplicado de 0.1 T se midió para todos los miembros de la familia. La Figura VI.11 representa las curvas de enfriamiento con campo (“field cooling”, FC), mostrando para todos los compuestos un incremento abrupto de la susceptibilidad a temperaturas entre 50 y 75 K, lo que sugiere el inicio del ordenamiento magnético. El recuadro superior de la Figura VI.11 ilustra las curvas de enfriamiento sin campo (“zero-field cooling”, ZFC) y con campo (FC) del Dy_2MnRuO_7 , como un ejemplo. Ambas curvas, que se solapan a altas temperaturas, divergen cuando decrece la temperatura. En el caso del Dy_2MnRuO_7 , la divergencia ocurre cerca de los 37 K; para el resto de los compuestos la divergencia ocurre a temperaturas muy similares.

Las curvas de la susceptibilidad magnética recíproca (enfriamiento sin campo) se muestran en el recuadro inferior de la Figura VI.11. Los datos de la inversa de la susceptibilidad para todas los compuestos muestran una parte linear que sigue la ley de Curie-Weiss. Los momentos paramagnéticos efectivos y las temperaturas de Weiss determinadas tras los ajustes se resumen en la Tabla VI.5. La respuesta magnética es debida a los momentos paramagnéticos de los cationes de las tierras raras R y de los cationes Mn y Ru. Una estimación de los momentos magnéticos efectivos teóricos pueden obtenerse mediante la expresión $\mu_{\text{eff}} = [2\mu_B(R^{+3})^2 + \mu_B(\text{Mn}^{+4})^2 + \mu_B(\text{Ru}^{+4})^2]^{1/2}$. Los momentos magnéticos efectivos para Mn^{4+} y Ru^{4+} son $3.87 \mu_B$ y $2.83 \mu_B$, respectivamente, y los momentos magnéticos efectivos de cada ion R^{3+} se resumen en la Tabla VI.5. Los momentos magnéticos efectivos calculados también se encuentran en la Tabla VI.5 y se puede observar que existe una excelente correlación entre los valores experimentales y los calculados.

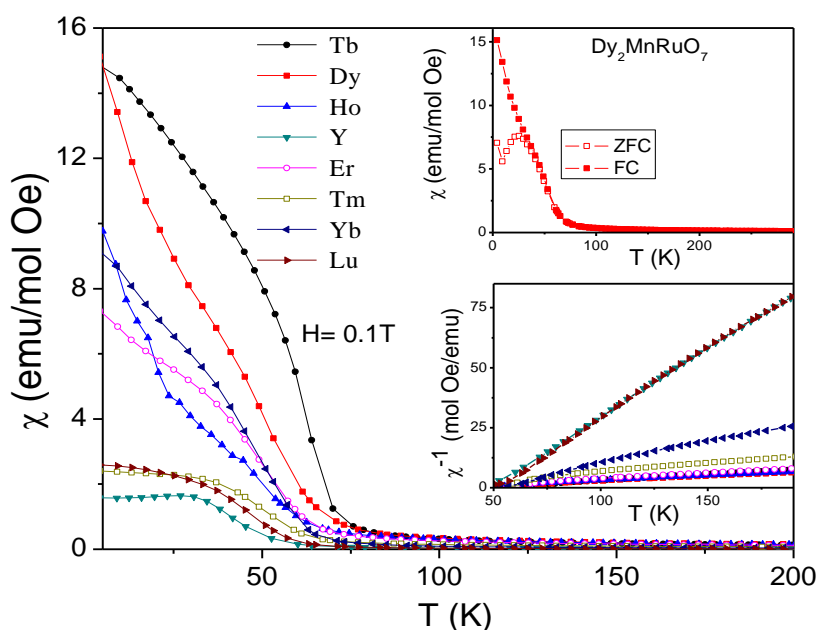


Figura VI.11. Evolución térmica de la susceptibilidad magnética FC para R_2MnRuO_7 . Recuadro superior: evolución térmica de la susceptibilidad FC y ZFC para $\text{Dy}_2\text{MnRuO}_7$. Recuadro inferior: inversa de la susceptibilidad magnética para R_2MnRuO_7 .

Las curvas isotermas de magnetización medidas a 2K se muestran en la Figura VI.12. En el caso de las tierras raras magnéticas se observa un ciclo de histéresis, característico del ordenamiento ferromagnético, y la saturación de magnetización alcanza valores muy altos a altos campos magnéticos aplicados. Para las tierras raras con momentos

magnéticos elevados ($R = \text{Tb, Dy, Ho y Er}$) la saturación de magnetización alcanza valores cercanos a $10 \mu_B$. Aún así, las curvas de magnetización de los pirocloros con tierras raras sin magnetismo ($R = \text{Y y Lu}$) también presentan un ciclo de histéresis (característico de un material ferromagnético) debido al ordenamiento de los momentos magnéticos del Mn y Ru, pero sus saturaciones de magnetización son mucho más pequeñas. Igualmente, es importante destacar que la forma y la saturación de las isothermas de los pirocloros de Y y Lu son muy similares ya que el magnetismo sólo proviene del Mn y Ru. La Tabla VI.5 resume la saturación de magnetización de los diferentes compuestos.

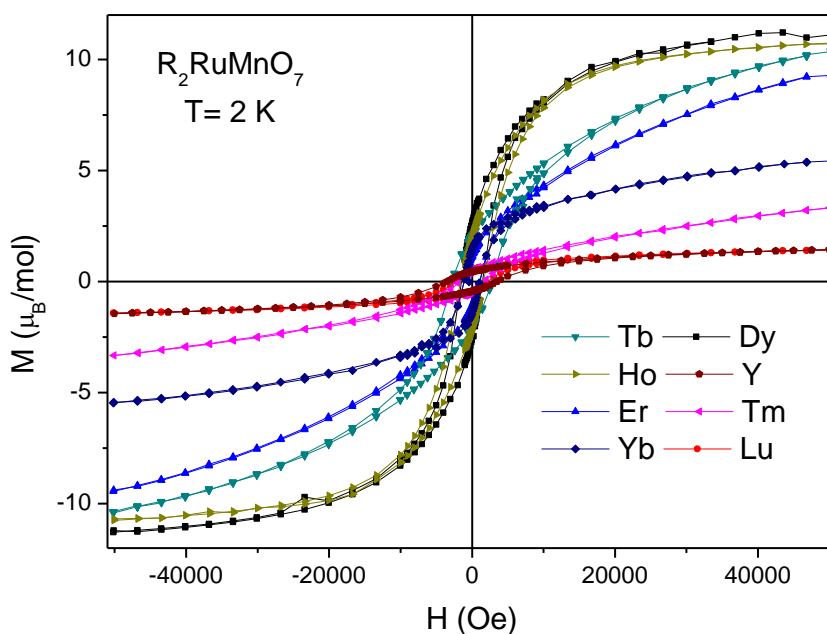


Figura VI.12. Isotermas de magnetización frente al campo magnético a $T = 2 \text{ K}$ para la familia R_2RuMnO_7 .

VI.1.5. Determinación de la estructura magnética.

La evolución térmica de las estructuras magnéticas de R_2MnRuO_7 ($R = \text{Tb, Er, Tm y Yb}$) se realizó mediante datos secuenciales recogidos en D1B ($\lambda = 2.520 \text{ \AA}$) en el intervalo de temperaturas $T = 2\text{-}140 \text{ K}$. Como ejemplo, la Figura VI.13 muestra los patrones de difracción de neutrones obtenidos de forma secuencial para $\text{Er}_2\text{MnRuO}_7$ en este rango de temperaturas. La reflexión a bajo ángulo (111) aumenta en intensidad a 2 K en todas las muestras medidas. Además, sólo en el caso de $\text{Ho}_2\text{MnRuO}_7$ y $\text{Tb}_2\text{MnRuO}_7$ hay una

contribución magnética en el pico (002), que desaparece por completo a temperaturas más altas (Figura VI.13).

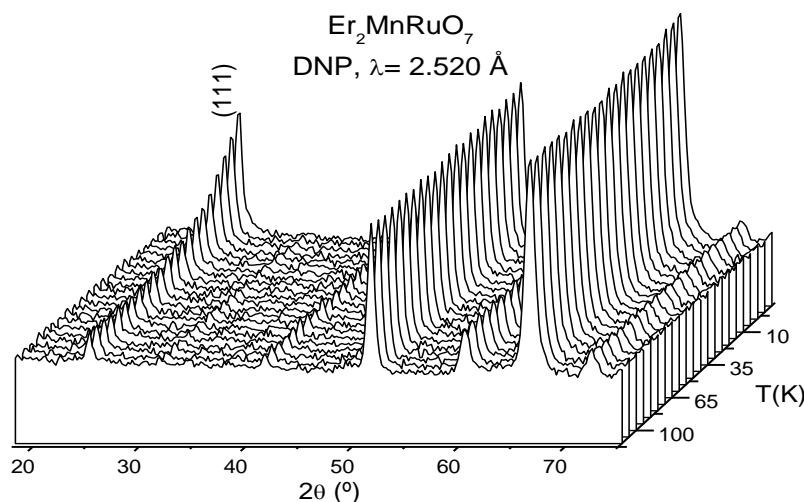


Figura VI.13. Evolución térmica de los patrones medidos de NPD para $\text{Er}_2\text{MnRuO}_7$.

La estructura magnética para $\text{Tb}_2\text{MnRuO}_7$, $\text{Ho}_2\text{MnRuO}_7$, $\text{Er}_2\text{MnRuO}_7$, $\text{Tm}_2\text{MnRuO}_7$, y $\text{Yb}_2\text{MnRuO}_7$ se ha determinado a partir de los datos recogidos a 2 K, que se ilustran en la Figura VI.14. Para los pirocloros de Ho y Tb, la reflexión (002) que aparece a bajas temperaturas está prohibida por el plano de deslizamiento d del grupo espacial $Fd-3m$, pero puede ser indexado en una celda unidad primitiva con el mismo parámetro de red ($a \sim 10 \text{ Å}$).

Dado que el tamaño de la celda unidad cristalográfica y la magnética coinciden, el vector de propagación es $k=0$. Una solución satisfactoria para la estructura magnética se halló mediante un modelo de acoplamiento colinear antiferromagnético entre los cationes Mn/Ru; de hecho, esta subred está dividida en dos subgrupos de momentos Mn/Ru antiferromagnéticamente acoplados entre sí. Por motivos prácticos la estructura magnética se modelizó en una celda unidad P-1. Esta división rompe la simetría impuesta por el plano d y explica la intensidad magnética en la reflexión (002). Los momentos magnéticos refinados se presume que están orientados a lo largo del eje [100], contenidos en capas antiferromagnéticas, como se esquematizan en la Figura VI.15.a. Los cationes R también forman parte de la estructura magnética, mostrando un acoplamiento ferromagnético con uno de los dos subconjuntos de momentos Mn/Ru

de la subred B. La Figura VI.14 muestra la buena concordancia de los patrones de neutrones observados y calculados a 2 K, después del refinamiento de las estructuras cristalográficas y magnéticas para los diferentes compuestos.

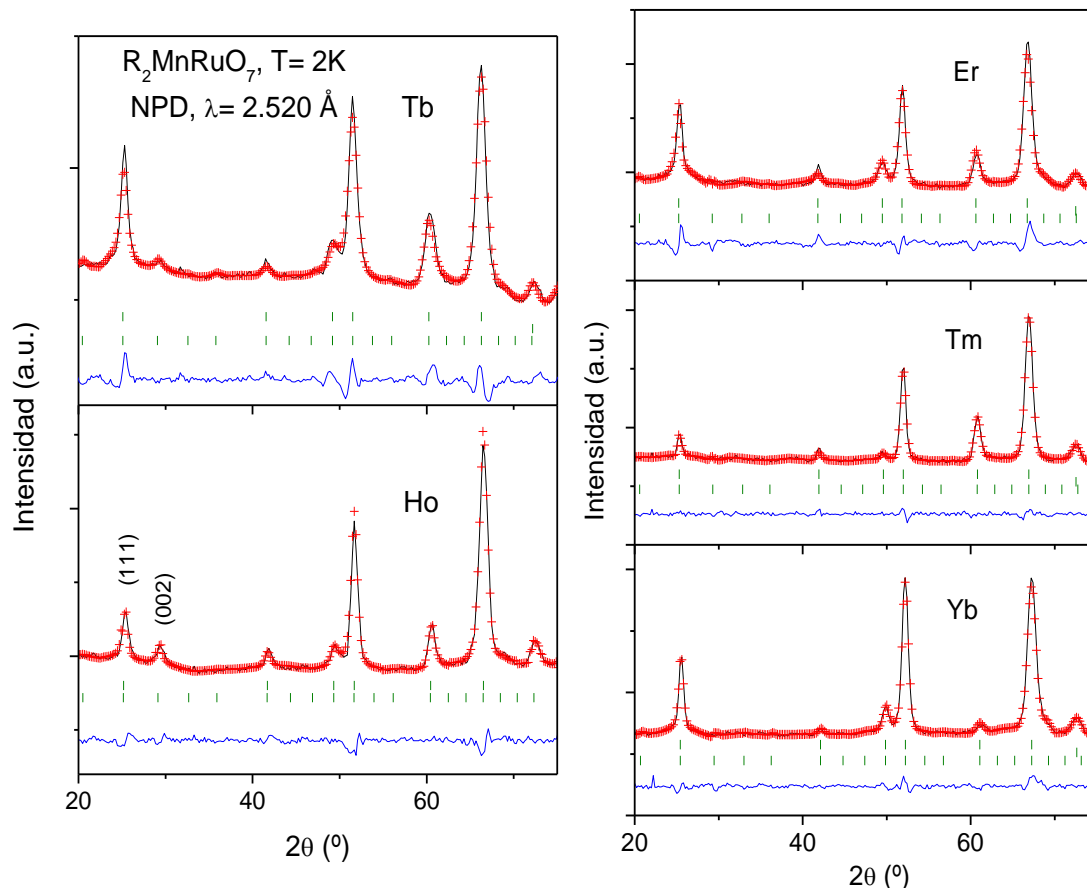


Figura VI.14. Comparación de los diagramas de DNP a 2 K de los pirocloros: $\text{Tb}_2\text{MnRuO}_7$, $\text{Ho}_2\text{MnRuO}_7$, $\text{Er}_2\text{MnRuO}_7$, $\text{Tm}_2\text{MnRuO}_7$, y $\text{Yb}_2\text{MnRuO}_7$. Se muestran los diagramas observados (cruces rojas), los calculados (línea negra) y la diferencia (línea azul). Se muestran dos líneas correspondientes a la posición de los picos de difracción estructurales (líneas verdes) para la estructura cristalina y la fase magnética.

En el caso de los pirocloros de Er, Tm e Yb, tenemos una estructura magnética diferente, ya que no hay una contribución magnética en la reflexión (002). El tamaño de la celda unidad magnética y cristalográfica es igual por lo que el vector de propagación es de nuevo $k = 0$. Se encontró una solución satisfactoria mediante un modelo de acoplamiento antiferromagnético entre dos subconjuntos diferentes de cationes Mn/Ru; en este caso los momentos magnéticos refinados están orientados a lo largo del eje [100] y son perpendiculares a las capas antiferromagnéticas (Figura VI.15.b). De la misma manera, los cationes R también se encuentran ferromagnéticamente

polarizados por un subconjunto de momentos de Mn/Ru, siendo los momentos R paralelos a estos. Estos acuerdos definen una estructura magnética intrínsecamente frustrada si todos los átomos B son equivalentes. Los momentos magnéticos ordenados a 2 K de los cationes Mn/Ru y de los cationes R se resumen en la Tabla VI.5, así como la T_c determinada a partir de los datos del secuencial de neutrones.

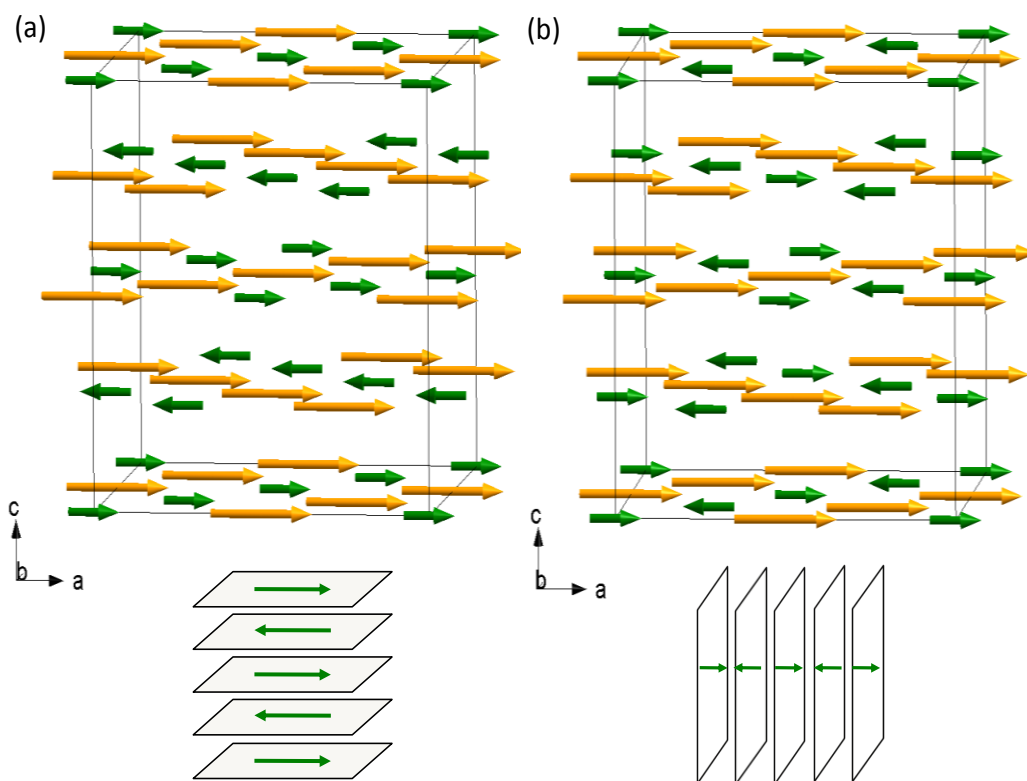


Figura VI.15. Dos vistas esquemáticas de la estructura magnética de R_2RuMnO_7 para a) $R = Ho, Tb$; b) $R = Er, Tm, Yb$. El recuadro inferior muestra la orientación de los momentos magnéticos, que son perpendiculares a las capas antiferromagnéticas.

Tabla VI.5. Constantes magnéticas para R_2MnRuO_7 determinadas por la susceptibilidad magnética (Susc.) o la difracción de neutrones (DNP).

| R | $\mu_{tierra\ rara}$ | μ_{calc} | μ_{exp} | C | θ (K) | M_s | T_c (K) Susc. | T_c (K) DNP |
|-----------|----------------------|--------------|-------------|-------|--------------|-------|-----------------|---------------|
| <i>Tb</i> | 9.72 | 14.55 | 13.15 | 22.72 | 30 ± 6 | 10.37 | 73 ± 5 | 50 |
| <i>Dy</i> | 10.63 | 15.77 | 14.81 | 37.39 | 16 ± 3 | 11.27 | 69 ± 5 | - |
| <i>Ho</i> | 10.60 | 15.74 | 15.69 | 20.34 | 4 ± 2 | 10.72 | 65 ± 5 | - |
| <i>Y</i> | 0 | 4.79 | 4.02 | 2.26 | 31 ± 5 | 1.44 | 59 ± 5 | - |
| <i>Er</i> | 9.59 | 14.38 | 13.71 | 28.96 | 5 ± 2 | 9.41 | 64 ± 5 | 45 |
| <i>Tm</i> | 7.57 | 11.73 | 11.28 | 16.60 | -14 ± 2 | 3.29 | 67 ± 5 | 40 |
| <i>Yb</i> | 4.54 | 8.01 | 7.52 | 9.30 | 11 ± 4 | 5.40 | 66 ± 5 | 40 |
| <i>Lu</i> | 0 | 4.79 | 4.00 | 2.30 | 33 ± 6 | 1.42 | 60 ± 5 | - |

VI.2.6. Discusión.

Los óxidos tipo pirocloro R_2MnRuO_7 están cristalográficamente relacionados con los compuestos originales $R_2Mn_2O_7$. Se observa una expansión significativa de la red cuando la mitad del Mn es reemplazado por Ru. Por ejemplo, el parámetro de red para $Yb_2Mn_2O_7$ es $9.838(1) \text{ \AA}^{[37]}$, mientras que para el Yb_2RuMnO_7 es $9.9776(4) \text{ \AA}$. La expansión de la red es el resultado del mayor radio iónico de Ru^{4+} (0.62 \AA) comparado con el Mn^{4+} (0.53 \AA) en coordinación séxtuple^[19].

La evolución de los parámetros de red a lo largo de la serie de pirocloros R_2RuMnO_7 a temperatura ambiente se muestra en la Figura III.29.a (Capítulo III). Se observa un incremento del tamaño de la celda unidad a medida que el radio iónico del catión de la tierra rara aumenta. El itrio parece estar fuera de esta tendencia, para el radio tabulado de Y^{3+} en coordinación óctuple^[19]. Comúnmente se ha encontrado que para el Y^{3+} , el radio iónico tabulado no permite un buen ajuste para la esperada ley de Vegard. El radio iónico de Shannon^[19] para Y^{3+} se encuentra entre Dy^{3+} y Ho^{3+} ; sin embargo hemos encontrado que en la presente estructura pirocloro se encontraría entre Ho^{3+} y Er^{3+} , como se ha descrito en otras series de óxidos complejos de tierras raras^[38]. Esto sugiere que el efecto de masa puede ser importante para el Y. También es importante destacar la evolución del grado de desorden (Mn en la posición de R; ver Tabla VI.3), que aumenta al disminuir el tamaño de la tierra rara implicada. Se cree que el Mn ocupa la posición A de la estructura pirocloro como Mn^{2+} ^[39], ya que el mayor tamaño iónico del ion Mn^{2+} (0.96 \AA) es más adecuado para ocupar una posición octa-coordinada con el oxígeno. El desorden R/Mn aumenta a medida que el tamaño de los iones de las tierras raras disminuye y se vuelve más análogo al Mn^{2+} .

La Figura VI.9 ilustra una vista esquemática de los diferentes entornos de los cationes R y Mn/Ru en R_2RuMnO_7 . Los cationes Mn y Ru se distribuyen al azar en las posiciones B de la estructura pirocloro, en coordinación pseudo-octaédrica con los átomos de oxígeno O1. Los valores obtenidos para las distancias interatómicas (Ru,Mn)-O1, en el rango $1.945\text{-}1.960 \text{ \AA}$ como se indica en la Tabla VI.4, son muy similares a los esperados de los radios iónicos de Mn^{4+} (0.53 \AA), Ru^{4+} (0.62 \AA) y O^{2-} (1.40 \AA)^[40] y están en buena concordancia con las distancias interatómicas esperadas mencionadas por otros autores para los óxidos de $R_2Mn_2O_7$ y $R_2Ru_2O_7$ ^[40,41]. Como se muestra en la Figura V.18.a, la longitud del enlace (Mn,Ru)-O1 aumenta con el tamaño del catión de la tierra rara, debido a la presión química del R^{3+} a medida que estos se

hacen más pequeños. La misma evolución se observa en las distancias alrededor de los cationes R (Figura VI.16.b). Los cationes R están coordinados a seis átomos de oxígeno O1 a la misma distancia, más dos átomos de oxígeno O2 a distancias más pequeñas en un escalenoedro (cubos distorsionados). En todos los casos las distancias R-O1 se encuentran entre 2.47 Å y 2.40 Å y las distancias R-O2 entre 2.18 Å y 2.14 Å como se resume e ilustra en la Tabla VI.4 y Figura VI.16, respectivamente.

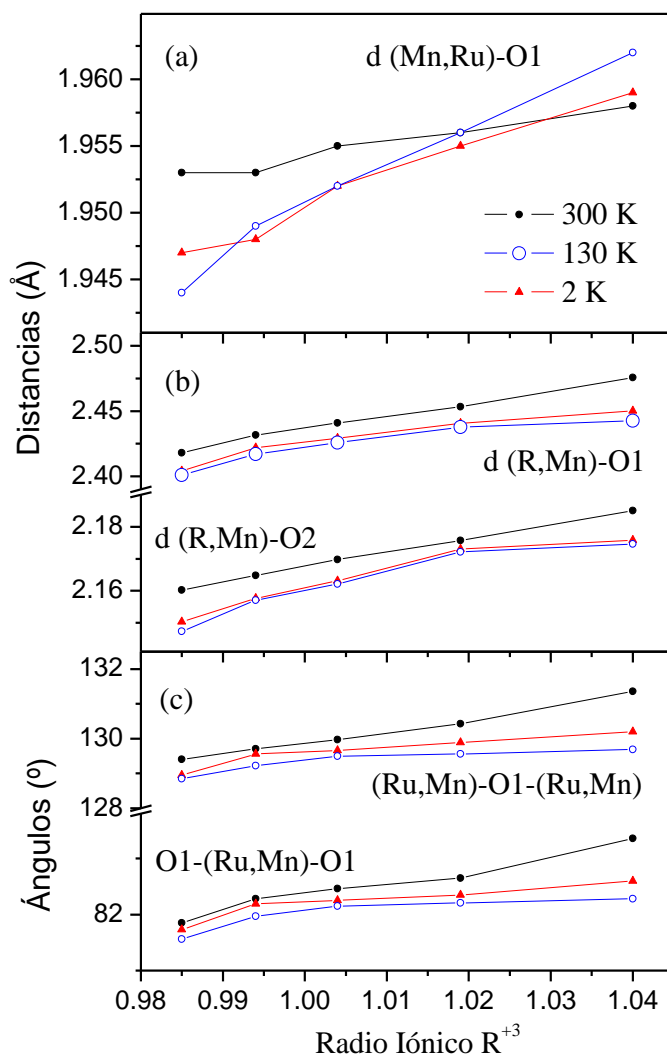


Figura VI.16. Variación en función de los radios iónicos de R^{+3} de a) la longitud de enlace (Mn-Ru)-O1, b) las distancias (R,Mn)-O1 y (R,Mn)-O2 y c) los ángulos (Mn,Ru)-O-(Mn,Ru) y O-(R,Mn)-O

La subred covalente B_2O_6 del pirocloro, constituida por octaedros $(Mn,Ru)O_6$ compartiendo vértices, también se muestra en la Figura VI.9. Los ángulos de enlace (Mn,Ru)-O1-(Mn,Ru) son cercanos a 130° . De hecho, estos ángulos aumentan

continuamente con el tamaño de las tierras raras, como se resume en la Tabla VI.4 y en la Figura VI.16. En los óxidos tipo pirocloro la forma de coordinación poliédrica de los cationes A y B es una función directa del parámetro u del oxígeno O1, que se define como $u = \frac{3}{4} - x$, donde x es el parámetro atómico para O1 en la configuración considerada del grupo espacial $Fd-3m$, con el origen en $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$. Cuando $u \sim 7/16$ (0.4375) la coordinación alrededor de B se convierte en un cubo regular. En nuestro caso, a temperatura ambiente $u = 0.4201(3)$ para Tb, $u = 0.4176(3)$ para Er, $u = 0.4171(2)$ para Tm y $u = 0.4158(2)$ para Yb. Estos valores determinan una coordinación del oxígeno alrededor de los átomos B cercana a un octaedro regular. Los valores de los ángulos O1-(Mn,Ru)-O1 (Figura VI.16.c) también nos dan una idea de la distorsión de estos octaedros. Los ángulos de enlace R-O2-R son siempre 109.47° debido a que los grupos $(R)_4O_2$ forman tetraedros regulares por la geometría del grupo espacial.

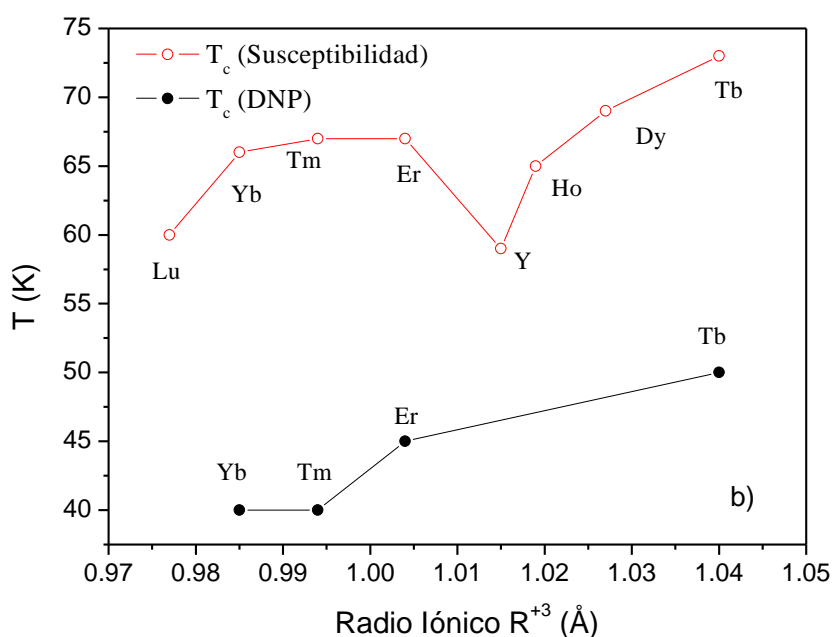


Figura VI.17. Variación de la T_c obtenida mediante la susceptibilidad y DNP en función de los radios iónicos R^{+3} .

En cuanto a las propiedades, las curvas de susceptibilidad magnética indican temperaturas de orden magnético entre 60 y 75 K para todos los pirocloros R_2RuMnO_7 , que se encuentran entre las T_c de $R_2Ru_2O_7$ (80-95K) y de $R_2Mn_2O_7$ (20-40K). La evolución de la T_c se muestra en la Figura VI.17 y VI.18; parece que hay una relación entre T_c y el momento paramagnético de las tierras raras. Es comprensible, ya que el

magnetismo de estos compuestos está promovido por los espines de los cationes Mn^{4+} (espines $S = 3/2$) y Ru^{4+} (espín $S = 1$) de la subred B y también por el momento magnético de las tierras raras. En muchos óxidos de metales de transición que contienen iones de tierras raras (por ejemplo, las perovskitas RFeO_3 o RCrO_3) es muy frecuente encontrar dos temperaturas de Néel (o de Curie); una primera a temperaturas más altas que corresponde a la ordenación de los momentos de los metales de transición, y una segunda temperatura, más baja, que se corresponde con el orden de largo alcance de los momentos magnéticos de R^{3+} . En el presente estudio, se observa una única temperatura de Curie que involucra a los tres cationes magnéticos, Mn, Ru, y R, y por tanto, la magnitud del momento de R^{3+} determina la fuerza del acoplamiento magnético y así las temperaturas de ordenamiento. De hecho, en la Figura VI.18 es posible verificar cómo los valores de T_c , M_s y μ_{exp} (región paramagnética) son muy similares en los compuestos de Lu e Y, ya que no son iones magnéticos. En el resto de los compuestos, la T_c , M_s y μ_{exp} aumentan al aumentar el magnetismo de las tierras raras.

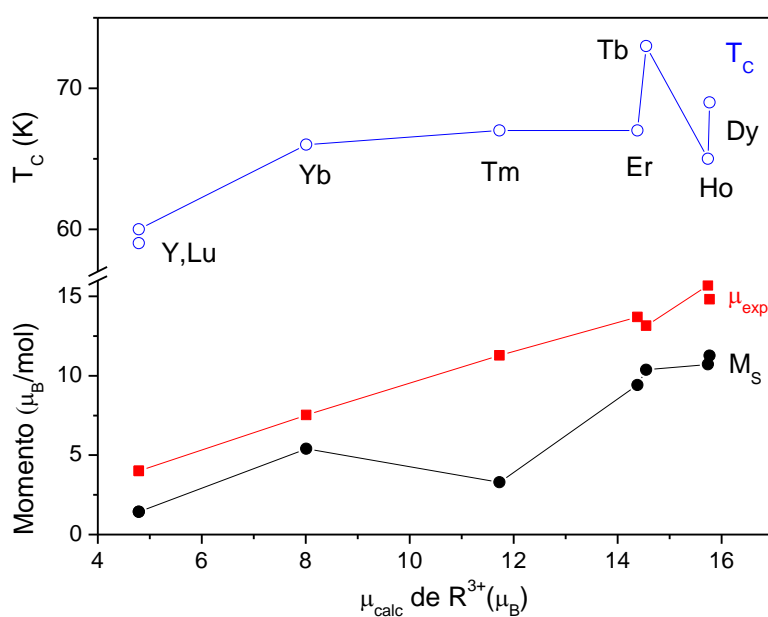


Figura VI.18. Variación de T_c , momento magnético ordenado y la magnetización de saturación con el momento paramagnético de las tierras raras.

En el caso de los compuestos con tierras raras magnéticas, la aplicación de un campo externo es capaz de polarizar adicionalmente los momentos magnéticos de R y por tanto la magnetización de saturación a 5 K aumenta con el valor de los momentos de R.

Los valores de magnetización observados se aproximan a los esperados para una disposición antiferromagnética de los momentos de Mn^{4+} ($3 \mu_B$) y Ru^{4+} ($2 \mu_B$), que están distribuidos al azar, y así proporcionan una magnetización nula cuando $H(\text{campo})=0$, y una completa polarización de los momentos de R^{3+} (Tabla VI.5).

Las estructuras magnéticas se han determinado a partir de los datos de D1B recogidos a 2 K. Para el $\text{Ho}_2\text{MnRuO}_7$ y $\text{Tb}_2\text{MnRuO}_7$ se encontró una solución satisfactoria mediante un modelo de acoplamiento antiferromagnético colinear entre los cationes Mn/Ru en la subred B, que se dividen en dos subgrupos de momentos Mn/Ru antiferromagnéticos acoplados entre sí. Los momentos magnéticos están orientados a lo largo del eje [100], en el mismo plano que las capas antiferromagnéticas. En el caso de los pirocloros de Er, Tm, e Yb se obtiene una estructura magnética diferente. También corresponde a un acoplamiento antiferromagnético entre los cationes Mn/Ru, pero en este caso, los momentos magnéticos orientados también a lo largo del eje [100] son perpendiculares a las capas antiferromagnéticas. En todos los casos, los cationes R se encuentran ferromagnéticamente acoplados a una de las dos subredes de momentos Mn/Ru en B. Las diferencias en las estructuras magnéticas podrían estar relacionadas con la anisotropía de las tierras raras magnéticas. Estas disposiciones magnéticas definirían una estructura magnética intrínsecamente frustrada si todos los átomos B fueran equivalentes. La distribución magnética del R_2MnRuO_7 no ha sido observada jamás en otros óxidos tipo pirocloro, donde la frustración magnética impide la consolidación de un orden antiferromagnético a largo alcance. Se cree que la distribución aleatoria de los cationes Mn y Ru en las posiciones B disminuye parte de la frustración magnética y hace posible esta disposición de largo alcance.

Por otro lado, por debajo de la T_c , la curva de enfriamiento sin campo diverge de la curva de enfriamiento con campo para todos los óxidos tipo pirocloro, como se ilustra en el recuadro de la Figura VI.11 para $\text{R} = \text{Dy}$ como ejemplo; este tipo de divergencia se ha atribuido generalmente a un comportamiento tipo *spin-glass* debido a la frustración geométrica, que es muy habitual en muchos óxidos con esta estructura. Se tiene, por tanto, un escenario híbrido donde la distribución aleatoria de los átomos Mn y Ru en las posiciones B del pirocloro, atemperan parcialmente la frustración geométrica inherente en la estructura pirocloro, pero hay un efecto *spin-glass* reminiscente que también surge de la mencionada distribución aleatoria y del acoplamiento

ferromagnético de los momentos de R con los dos subconjuntos de momentos opuestos en las posiciones B.

VI.2.7. Conclusiones.

Los óxidos R_2MnRuO_7 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ and Y) muestran una estructura tipo pirocloro convencional con una simetría cúbica $Fd-3m$; los parámetros atómicos se encuentran entre los de los óxidos de $R_2Mn_2O_7$ y $R_2Ru_2O_7$. Un estudio mediante difracción de neutrones basado en el contraste entre las longitudes de scattering de Mn frente a Ru y R muestra un cierto grado de desorden del Mn entre las posiciones A y B, que aumenta a medida que disminuye el radio de la tierra rara. En la posición A, los iones Mn poseen un estado de oxidación divalente, mientras que en las posiciones B el estado de oxidación tetravalente. Mn y Ru están distribuidos al azar en las posiciones B octaédricas; el tamaño de los octaedros disminuye como consecuencia de la presión química ejercida por el tamaño menguante de R^{3+} .

Las susceptibilidades magnéticas indican una temperatura de orden magnético (T_c) entre 60 y 75 K para todos los óxidos R_2MnRuO_7 , que es intermedio entre $R_2Mn_2O_7$ y $R_2Ru_2O_7$. La magnitud de T_c está relacionada con el momento paramagnético de la tierra rara, debido a que el magnetismo de estos compuestos está impulsado por los espines de los cationes Mn^{4+} ($S = 3/2$ espines) y Ru^{4+} ($S = 1$ espín) en la subred B así como por los momentos magnéticos de las tierras raras. Las estructuras magnéticas obtenidas mediante los datos de DNP a baja temperatura, muestran un acoplamiento antiferromagnético colinear entre los cationes Mn/Ru en la subred B, divididos en dos subgrupos de momentos antiferromagnéticos Mn/Ru acoplados entre sí con los momentos ferromagnéticos de R acoplados a uno de los dos subgrupos. Se han observado dos alineaciones diferentes entre las capas antiferromagnéticas con respecto a la dirección del momento. La distribución aleatoria de los átomos de Mn y Ru en la posición B del pirocloro parcialmente mitigan la frustración geométrica a pesar de que hay un efecto *spin-glass* reminiscente que también surge de la mencionada distribución aleatoria y del acoplamiento ferromagnético de los momentos de R con los dos subgrupos de momentos opuestos en los sitios B. Bajo un campo magnético externo los momentos de R^{3+} están totalmente polarizados, dando una magnetización de saturación a 2 K cercana a $10 \mu_B/f.u$ bajo 5 T para Tb, Dy, Ho and Er.

-
- [1] R. H. Mitchell, *Perovskites, Modern and Ancient* (Almaz Press, Ontario, 2002)
- [2] B. C. Zhao, Y. P. Sun, S. B. Zhang, W. H. Song, J. M. Dai, *J. Appl. Phys.* **102** (2007) 10.1063.
- [3] L.H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14** (1960) 225.
- [4] G.H. Bouchard, M.J. Sienko, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 441.
- [5] S. Hayashi, R. Aoki, T. Nakamura, *Mater. Res. Bull.* **14** (1979) 409.
- [6] S. B. Zhang, Y. P. Sun, B. C. Zhao, X. B. Zhu, W. H. Song, *Phys. Status Solid B* **243**, 1331 2006.
- [7] S. B. Zhang, Y. P. Sun, B. C. Zhao, X. B. Zhu, W. H. Song, *Solid State Commun.* **138** (2006) 123.
- [8] Takuji Maekawa, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka. *Journal of Alloys and Compounds* **390** (2005) 314–317
- [9] S. B. Zhang, Y. P. Sun, B. C. Zhao, X. Luo, C. Y. Hao, X. B. Zhu, W. H. Son, *Journal of Applied Physics*, **102** (2007) 103903.
- [10] H. Hannerz, G. Svensson, S.Y. Istomin, O.G. D'yachenko, *J. Solid State Chem.* **147** (1999) 421.
- [11] M. Glerup, K.S. Knight, F.W. Poulsen, *Mat. Res. Bull.* **40** (2005) 507.
- [12] L. Ortega-San-Martin, A.J. Williams, J. Rodgers, J.P. Attfield, G. Heymann, H. Huppertz, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 255701.
- [13] G. Shirane, Y. Yamada, *Phys. Rev.* **177** (1969) 858.
- [14] C.J. Howard, K.S. Knight, B.J. Kennedy, E.H. Kisi, *J. Phys. Condens. Matter.* **12** (2000) L677.
- [15] B.J. Kennedy, B.A. Hunter, J.R. Hester, *Phys. Rev. B.* **65** (2002) 2241031.
- [16] B.J. Kennedy, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Chem. Solids* **65** (2004) 1065.
- [17] R.B. Macquart, B.J. Kennedy, M.Avdeev. *Journal of Solid State Chem.* **183** (2010) 250-255.
- [18] R. Martinez-Coronado, J.A. Alonso, A. Aguadero, M.T. Fernández-Díaz, *Journal of Power Sources*, **208** (2012) 153.
- [19] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751-767.
- [20] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Prog. Solid State Chem.* **15** (1983) 55.
- [21] J.E. Greedan, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 37-53.
- [22] Y. Shimakawa, Y. Kubo and T. Manako, *Nature* **379** (1996) 53-55.
- [23] Y. Shimakawa, Y. Kubo, *Materials Science and Engineering B.* **63** [1-2] (1999) 44-48.
- [24] M.A. Subramanian, B.H. Toby, A.P. Ramirez, W.J. Marshall, A.W. Sleight, G.H. Kewi, *Science.* **273** (1996) 81.

- [25] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.L. Martínez, M.T. Fernández-Díaz, *Chem. Mat.* **12** (2000) 1127-1133
- [26] J.A. Alonso, J.L. Martínez, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, M.T. Fernández-Díaz, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 189.
- [27] J.A. Alonso, P. Velasco, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.L. Martínez, M.T. Fernández-Díaz, J.M. de Paoli, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 3274.
- [28] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, P. Velasco, J.L. Martínez, M.T. Fernández-Díaz, J.M. de Paoli, *Phys. Rev. B.* **60** (1999) R15024.
- [29] D-K. Seo, M-H. Whangbo, M.A. Subramanian, *Solid State Comm.* **101** (1997) 417.
- [30] M.A. Subramanian, C.C. Torardi, D.C. Johnson, J. Pannetier A.W. and Sleight, J. *Solid State Chem.* **72** (1988) 24.
- [31] J.E. Greedan, N.P. Raju, M.A. Subramanian, *Solid State Commun.* **99** (1996) 399.
- [32] M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada, H. Harashina, S. Yoshii, K. Murata, M. Sato, H. Okumura, K.J. Kakurai, *J. Phys. Chem. Solids* **62** [1-2] (2001) 337.
- [33] L. Soderholm, J.E. Greedan, *Materials Research Bulletin* **14** (1979) 1449-1455.
- [34] M.A. Subramanian, C.C. Torardi, D.C. Johnson, J. Pannetier, A.W. Sleight, *Journal of Solid State Chemistry.* **72** (1988) 24-30.
- [35] M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada, H. Harashina, S. Yoshii, K. Murata, M. Sato, H. Okumura, K.J. Kakurai, *J. Phys. Chem. Solids.* **62** [1-2] (2001) 337.
- [36] C. Bansal, H. Kawanaka, H. Bando, Y. Nishihara, *Phys. Rev. B.* **66** (2002) 052406.
- [37] J.E. Greedan, N.P. Raju, A. Maignan, Ch. Simon, J.S. Pedersen, A.M. Niraimathi, E. Gmelin, M.A. Subramanian, *PRB* **54.** **10** (1996) 7189-7200.
- [38] M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, M. Retuerto, M.T. Fernández-Díaz, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 2634-2640.
- [39] P. García Casado, J.A. Alonso, J.L. Martínez, M.T. Fernández, I. Rasines, *Chem. Mater.* **12** (5) (2000) 1217.
- [40] M.A. Subramanian, C.C. Torardi, D.C. Johnson, J. Pannetier, A.W. Sleight, J. *Solid State Chem* **74** (1988) 24-30.
- [41] T. Nobuyuki, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, A. Tobo, K. Ohoyama, *J. Solid State Chem.* **176** (2003) 165-169.

Capítulo VII: Conclusiones

VII. Conclusiones

Durante el transcurso de esta Tesis Doctoral se han investigado diversos óxidos de metales de transición con estructuras de tipo perovskitas y relacionadas, como posibles electrodos para pilas de combustible de óxido sólido. Asimismo, se ha explorado la formación de nuevos hidruros complejos a partir de hidruros simples con un interés potencial en el campo del almacenamiento de hidrógeno. Para ello se han realizado estudios de caracterización estructural mediante difracción de rayos x y difracción de neutrones en polvo, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido, microscopía electrónica de barrido, medidas de coeficiente de expansión térmica y medidas de las propiedades de transporte mediante el método de cuatro puntas. A continuación se detallan las conclusiones más relevantes del estudio realizado:

- Preparación de monoceldas SOFC soportadas en electrolito, en nuestro caso $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM). Esto ha requerido desarrollar un “saber-hacer” que no existía anteriormente en el Centro, incluyendo la síntesis y pulido del electrolito hasta espesores muy delgados de 300 μm , la preparación y deposición de las tintas de los electrodos, preparación y deposición del sellante, la síntesis de los diferentes electrodos y el ensamblado de los distintos elementos (todo ello íntegramente realizado en nuestro laboratorio): el montaje y puesta a punto de las monoceldas ha sido uno de los retos más difíciles durante la tesis pero, a la vez, ha sido la fuente de información más valiosa, pues ha permitido la realización de las medidas de densidad de potencia y la evaluación los diferentes electrodos sintetizados mediante su aplicación directa en un dispositivo real de conversión de energía.

- Se ha diseñado y sintetizado una nueva serie de óxidos de tipo perovskita con composición $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.2$ y 0.3). Estos óxidos con estructura cúbica, estable durante el calentamiento de las muestras hasta 850 $^{\circ}\text{C}$, se han evaluado como ánodos en SOFC presentando un extraordinario rendimiento que queda evidenciado con unas densidades de potencia máximas de 870 y 790 mW/cm^2 a 850 $^{\circ}\text{C}$ con H_2 puro como combustible para las muestras de $x = 0.1$ y 0.2 , respectivamente. Este gran rendimiento se basa en la asociación de una alta conductividad electrónica ($\text{SrMoO}_3 \sim 10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) junto con las vacantes de oxígeno inducidas por el dopaje de Fe, que

realiza el transporte iónico adecuado, y la capacidad catalítica del Mo para realizar la oxidación del combustible, junto con su estabilidad en entornos de coordinación inferiores al octaédrico. Estos ánodos se presentan como una alternativa razonable a los cermets que generalmente se utilizan en este tipo de pila; para estos cermets se obtuvieron densidades de potencia inferiores a la mitad de esos valores, en las mismas condiciones.

- Como alternativa, se diseñaron y prepararon muestras policristalinas de nuevos óxidos con diferente dopaje $\text{SrMo}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1$ y 0.2), obtenidas por procedimientos de química suave. Las fases perovskitas, que se definen en el grupo espacial cúbico $Pm-3m$ presentan un comportamiento de tipo metálico con altos valores de conductividad por encima de 100 S cm^{-1} a las temperaturas de trabajo de una SOFC. Asimismo se han observado valores de coeficientes de expansión térmica muy cercanos a los que habitualmente presentan los electrolitos SOFC. Se ha advertido una completa reversibilidad durante los ciclos de reducción-oxidación entre la fase oxidada tipo scheelita $\text{Sr}(\text{Mo,Cr})\text{O}_4$ y la fase reducida tipo perovskita $\text{Sr}(\text{Mo,Cr})\text{O}_3$, necesaria durante la deposición del ánodo (en condiciones oxidantes) y el arranque de la celda (en condiciones reductoras). Los buenos rendimientos de los óxidos como ánodos (666 mW/cm^2 a 850°C con H_2 puro) están relacionados con las características estructurales obtenidas a partir de los datos de difracción de neutrones en polvo: a las temperaturas de trabajo se estabiliza un número suficiente de vacantes de oxígeno, que aseguran el transporte iónico. También es favorable la ausencia de reactividad con el electrolito observada.

- Se ha conseguido sintetizar la nueva familia de pirocloros R_2RuMnO_7 ($\text{R} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y}$) que se definen en el grupo espacial cúbico $Fd-3m$. La estructura, refinada por difracción de neutrones, evidencia un cierto grado de desorden del Mn entre las posiciones A y B, que aumenta al disminuir el radio iónico de la tierra rara; este desorden está relacionado con el incremento de la concentración de vacantes de oxígeno desordenado de estos óxidos, que proporciona la requerida movilidad iónica para ser utilizados como cátodos en IT-SOFCs. Al ser evaluados en monoceldas presentaron valores comprendidos entre 215 y 417 mW/cm^2 a 850°C con H_2 como

combustible, lo que nos permite proponerlos como de posibles cátodos con estructura pirocloro basados en Ru y Mn para SOFC.

- Se ha demostrado que el óxido $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ puede ser utilizado con éxito tanto como cátodo así como ánodo, en monoceldas SOFC con LSGM como electrolito. Este hecho se debe a que la reducción topotáctica de la perovskita $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ conduce a una nueva fase perovskita deficiente en oxígenos que es estable en atmosfera reductora a las temperaturas de trabajo de una IT-SOFC. El rendimiento del material reside en una razonable conductividad electrónica y la presencia de vacantes de oxígeno a alta temperatura, proveyendo un transporte iónico adecuado. La estructura cristalina de ambas fases a temperatura ambiente se refinó en el grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$; este estudio aportó nueva información sobre el óxido ya que el único estudio estructural se había realizado a partir de difracción de rayos x. Para la fase oxidada se observó una transición de fase al calentar la muestra en el intervalo de 300 a 900 °C dando lugar a una fase cubica $Pm-3m$, conllevando a una mejora en las propiedades de transporte.

- Se ha logrado sintetizar las perovskitas oxidadas y reducidas $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (M= Mn y Fe) que presentan una estructura ortorrómbica en el grupo espacial $Pbnm$ a temperatura ambiente. Al igual que con la muestra de Co la fase reducida es estable a altas temperaturas en flujo 5% H_2 /95% N_2 . Para la fase oxidada y reducida de M= Fe se observaron dos transiciones de fase al calentar la muestra en el intervalo de 25 a 900 °C dando lugar a una secuencia de estructuras progresivamente menos distorsionadas; la primera del grupo espacial ortorrómbico $Pbnm$ al grupo espacial tetragonal $I4/mcm$ cerca de 500-600 °C y la segunda transición al grupo espacial cúbico $Pm-3m$ por debajo de 900 °C. Las buenas medidas de transporte, sobre todo para el M= Mn, debido a una valencia mixta del $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ que no se da en el Fe, hacen a estas perovskitas buenos candidatos como electrodos simétricos en SOFC de temperatura intermedia; aunque los valores de conductividad para la fase reducida son muy bajos, los requisitos no son tan exigentes como para el cátodo.

- Se ha conseguido sintetizar la doble perovskita de $\text{La}_2\text{ZnMnO}_6$ estequiométrica en oxígenos, que contiene Mn^{4+} y Zn^{2+} ordenados a larga distancia en una superestructura monoclinica. La reducción topotáctica de esta perovskita en atmósfera de H_2 (5%) conduce a una nueva fase deficiente en oxígeno, donde el Mn^{4+} se reduce parcialmente a Mn^{3+} , como lo demuestran tanto la difracción de neutrones como el análisis termogravimétrico. La expansión del volumen de los iones de la celda unidad en la muestra reducida, el aumento de las longitudes de enlace Mn-O y la localización de vacantes de oxígeno en las posiciones axiales de la perovskita son pruebas categóricas de la presencia de cationes Mn^{3+} en la muestra, como también lo es el momento magnético determinado. Cuando el material se probó como ánodo y cátodo en una monocelda SOFC, se obtuvieron valores que varían entre 100 y 170 mWcm^{-1} de potencia de salida. Aunque los valores de conductividad presentados son bajos, un ensayo en monocelda como electrodo simétrico dio lugar a valores apreciables de potencia de salida.

- Se ha preparado, por un simple proceso de síntesis, el hidruro ternario Mg_2NiH_4 en un solo paso, utilizando una técnica mecánica de molienda con bolas. Lo importante de la simplicidad de este proceso es que no fue necesario el uso de hidrógeno gas para su preparación, como ocurre en otros procedimientos de síntesis. Además, se ha conseguido reducir la temperatura de desorción con respecto al hidruro MgH_2 puro, debido a que la incorporación del Ni reduce la estabilidad química del compuesto. Denotar que aunque generalmente la estructura del Mg_2NiH_4 se define en la simetría monoclinica $C2/c$, este procedimiento alternativo da lugar a una fase cúbica $Pm-3m$.

- También se ha ensayado con éxito otro método alternativo de preparación de hidruros, la síntesis a alta presión a partir de hidruros sencillos, que se ha empleado con éxito en la preparación de los hidruros complejos Mg_2MH_x ($M = \text{Fe}, \text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ y Co) en un único paso en un tiempo de reacción muy corto y con temperaturas moderadas. Se observa una evolución en la estructura cristalina de las muestras desde una simetría cúbica del tipo fluorita, definida en el grupo espacial $Fm-3m$ para Mg_2MH_x ($M = \text{Fe}$ y $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$) a una estructura tipo tetragonal distorsionada tipo CaF_2 en el grupo espacial

$P4/nmm$ para el hidruro Mg_2CoH_x . Esta variación produce un aumento gradual de las distancias promedio de enlace $\langle M-H \rangle$ y $\langle Mg-H \rangle$. Gracias a la difracción de neutrones se pudieron refinar los factores de ocupación y de desplazamiento de los átomos de H; el refinamiento condujo a valores próximos a los estequiométricos y valores cercanos a 3\AA^2 , respectivamente para todas las muestras.

- La técnica de síntesis a alta presión hidrostática se ha empleado también con éxito para preparar nuevos hidruros complejos con estructura de tipo perovskita, ABH_3 . La flexibilidad de este tipo estructural es tal que admite la incorporación de iones hidruro, observándose para los octaedros BH_6 el mismo tipo de giros en el espacio que se ha descrito para los óxidos. En este caso hemos preparado los hidruros ternarios $Na_{1-x}Li_xMgH_3$. Partiendo de mezclas de hidruros simples, sometidos a alta presión y temperaturas moderadas. Los distintos miembros de la serie presentan la conocida superestructura ortorrómbica que se describe en $Pbnm$, con giro de tipo $a-b+c$. La perovskita de $LiMgH_3$ no se ha podido sintetizar debido a su bajo factor de tolerancia, pero mediante esta síntesis se ha logrado incorporar una cantidad de 0.18 Li en la estructura. También se pudo observar que la temperatura de desorción disminuye al introducir Li en la estructura, lo que tiene lógica ya que el Li^+ tiene tamaño iónico menor que el Na^+ y esto origina una perovskita más distorsionada (menor factor de tolerancia) y por lo tanto menos estable térmicamente.

- Además de realizar una evaluación de $SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x= 0.1$ y 0.2) como ánodos en SOFC, también se realizó un estudio de la evolución de la estructura cristalina mediante difracción de neutrones por debajo de la temperatura ambiente lo que dio lugar a la identificación de dos transiciones de fase. La primera transición, en que la estructura cúbica $Pm-3m$ evoluciona a una estructura tetragonal $I4/mcm$, se observó cerca de los 240 K, mientras que la segunda a una fase ortorrómbica $Imma$ se observó alrededor de los 100 K. La secuencia involucra un aumento progresivo del giro de los octaedros $(Mo,Fe)O_6$, a lo largo de uno ($I4/mcm$) o dos ($Imma$) de los ejes pseudocúbicos. Al estudiar las propiedades magnéticas se observa un cambio drástico en el comportamiento con el dopado de Fe; se pasa de un paramagnetismo de Pauli para la muestra $SrMoO_3$ a un comportamiento de débil ferromagnetismo, en que el

orden a larga distancia probablemente esté impulsado por los electrones itinerantes que siguen presentes en las muestras dopadas con Fe.

- Además de presentar unos buenos valores como cátodos en SOFC, los óxidos R_2MnRuO_7 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ and Y) también poseen unas propiedades magnéticas muy interesantes. Los óxidos de esta familia tipo pirocloro presentan unas temperaturas de orden magnético (T_c) de entre 60 y 75 K, que está relacionada con el momento paramagnético de la tierra rara. Las estructuras magnéticas a baja temperatura muestran un acoplamiento antiferromagnético colinear entre los cationes Mn/Ru en la subred B, divididos en dos subgrupos de momentos antiferromagnéticos Mn/Ru acoplados entre sí con los momentos ferromagnéticos de R acoplados a uno de los dos subgrupos. Se han observado dos alineaciones diferentes entre las capas antiferromagnéticas con respecto a la dirección del momento dependiendo de la tierra rara.

Publicaciones realizadas

M. Retuerto, M.J. Martínez-Lope, C. de la Calle, R. Martínez-Coronado, M. García-Hernández, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz. "The $\text{Ho}_2\text{MnRuO}_7$ pyrochlore oxide: Magnetic structure versus magnetic frustration" *Journal of Applied Physics* **107** (9) (2010) 093919.

R. Martínez-Coronado, A. Aguadero, C. de la Calle, M.T. Fernández, J.A. Alonso. "Evaluation of the R_2RuMnO_7 pyrochlores as cathodes in SOFC" *Journal of Power Sources*, **196** (9) (2011) 4181.

A. Aguadero, J.A. Alonso, R. Martínez-Coronado, M.J. Martínez-Lope, M.T. Fernández-Díaz. "Evaluation of $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_{6.8}$ as anode material in SOFC: a neutron diffraction study" *Physical Chemistry Chemical Physics* **109** (3) (2011) 034907.

R. Martínez-Coronado, M. Retuerto, J.A. Alonso. "Simplified mechano-synthesis procedure of Mg_2NiH_4 " *International Journal of Hydrogen Energy*. **37** (5) (2012) 4188-4193

R. Martínez-Coronado, J. Sánchez-Benítez, M. Retuerto, M.T. Fernández-Díaz, J.A. Alonso. "High-pressure synthesis of $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{MgH}_3$ perovskite hydrides" *Journal of Alloys and Compounds*. **522** (2012) pp. 101-105

A. Sagua, Gabriela M. Lescano, J.A. Alonso, R. Martínez-Coronado, M.T. Fernández-Díaz, E. Morán, "Neutron structural characterization, inversion degree and transport properties of NiMn_2O_4 spinel prepared by the hydroxide route" *Materials Research Bulletin*. **47** (6) (2012) 1335-1338

R. Martínez-Coronado, J.A. Alonso, A. Aguadero, M.T. Fernández-Díaz. "Optimized energy conversion efficiency in solid-oxide fuel cells implementing $\text{SrMo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as anodes" *Journal of Power Sources*. **208** (2012) 153-158

R. Martínez-Coronado, M. Retuerto, M.T. Fernández, J.A. Alonso. "Evolution of the crystal and magnetic structure of the R_2MnRuO_7 ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu,$ and Y) family of pyrochlore oxides" *Dalton Transactions*. DOI:10.1039/C2DT30350G (2012)

R. Martínez-Coronado, A. Aguadero, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz. "Neutron diffraction and magnetic study of the low-temperature transitions in $SrMo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ " *Materials Research Bulletin*. Revisión (2012).

R. Martínez-Coronado, A. Aguadero, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz. "Reversible oxygen removal and uptake in the La_2ZnMnO_6 double perovskite: performance in symmetrical SOFC cells" *Solid State Sciences*. Revisión.

R. Martínez-Coronado, A. Aguadero, D. Pérez-Coll, L. Troncoso, J.A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz. "Characterization of $La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Ti_{0.5}O_{3-\delta}$ as reversible electrode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells" *International Journal of Hydrogen Energy*. Revisión.